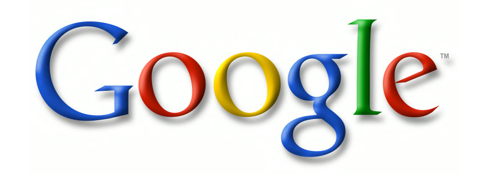
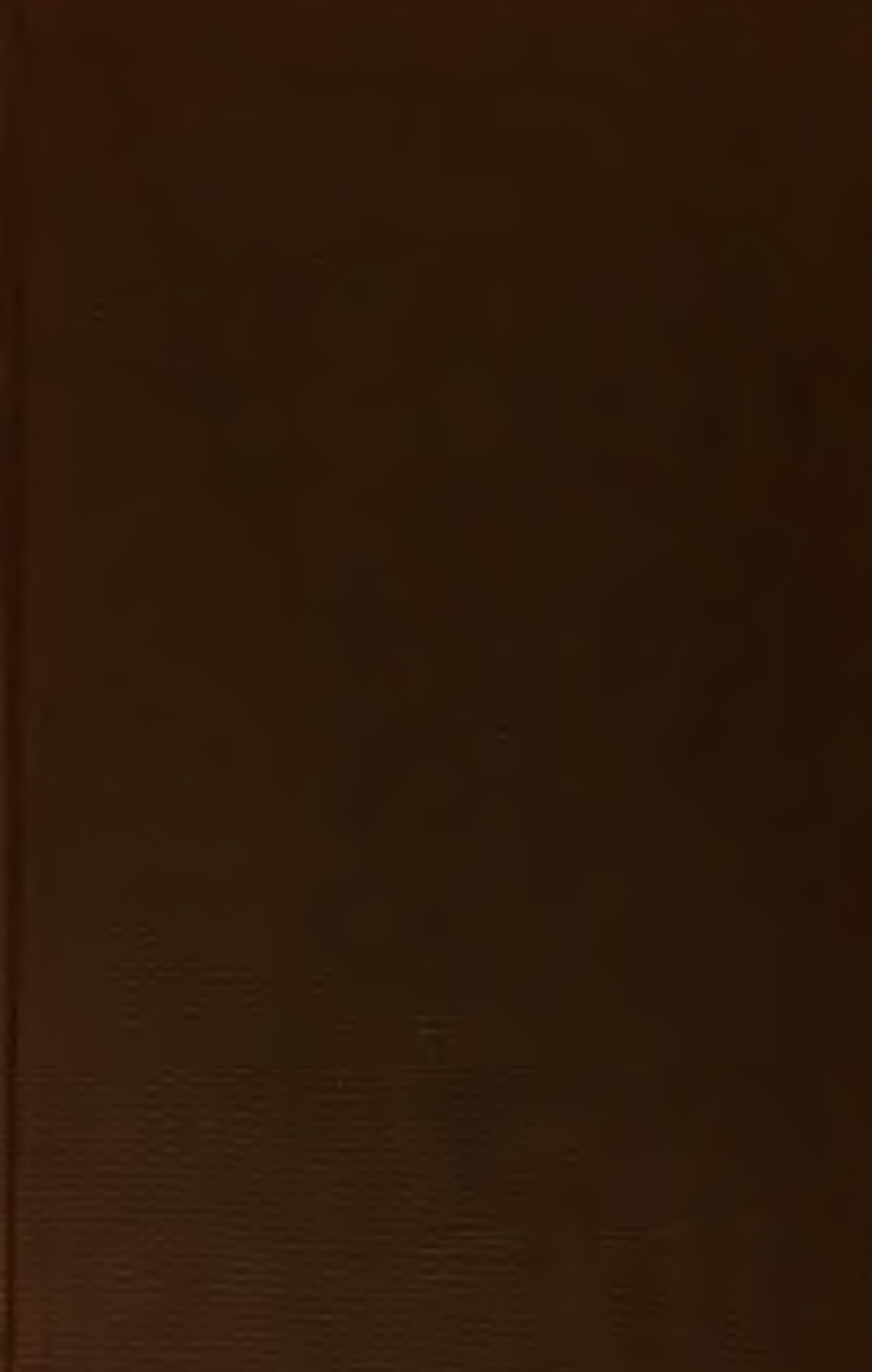
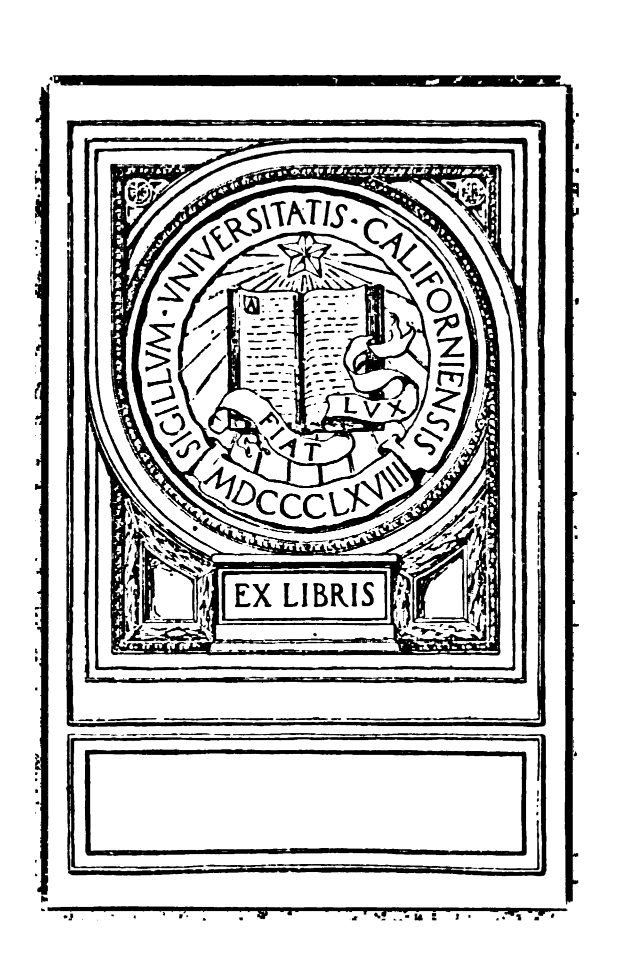
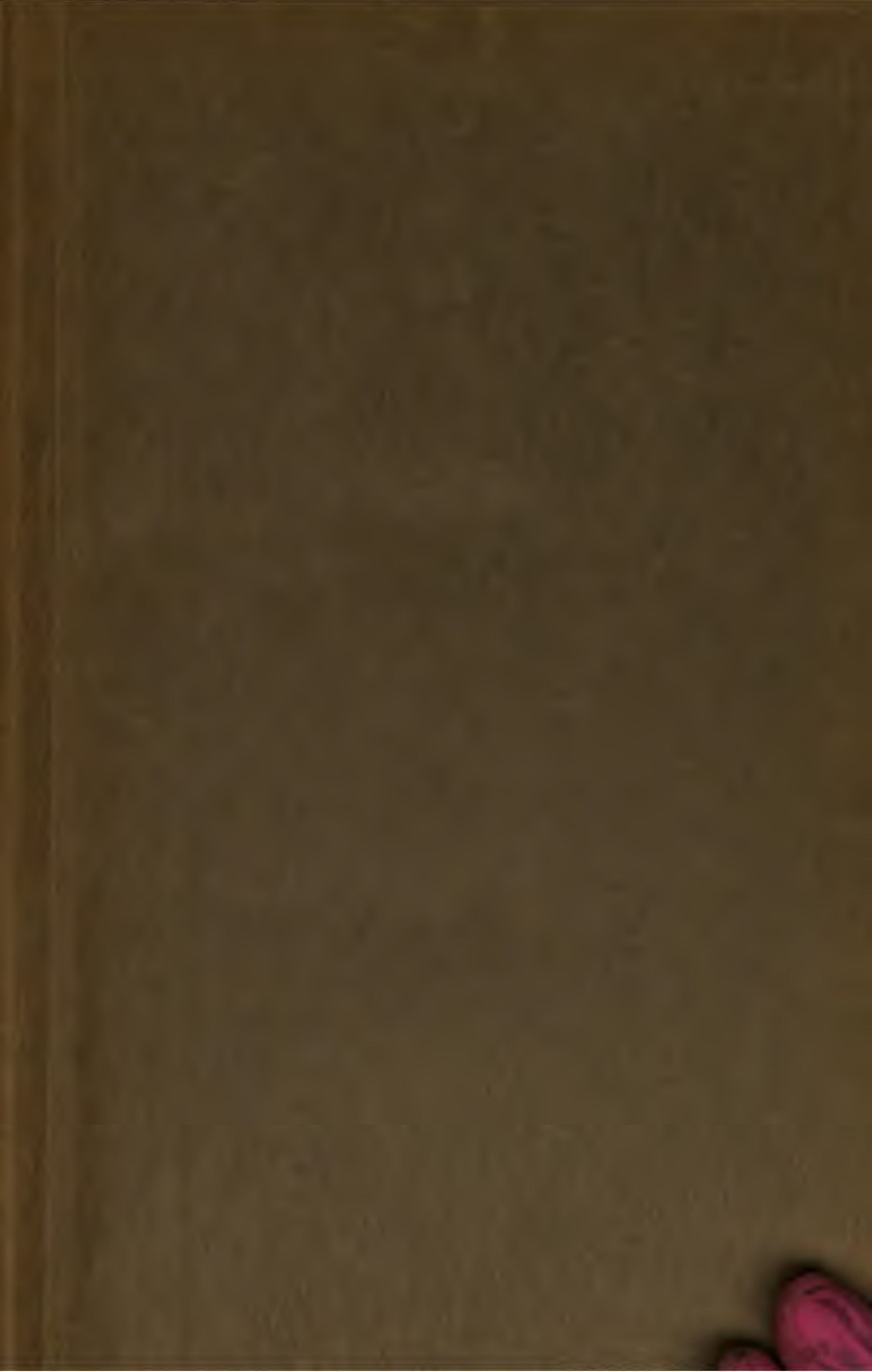
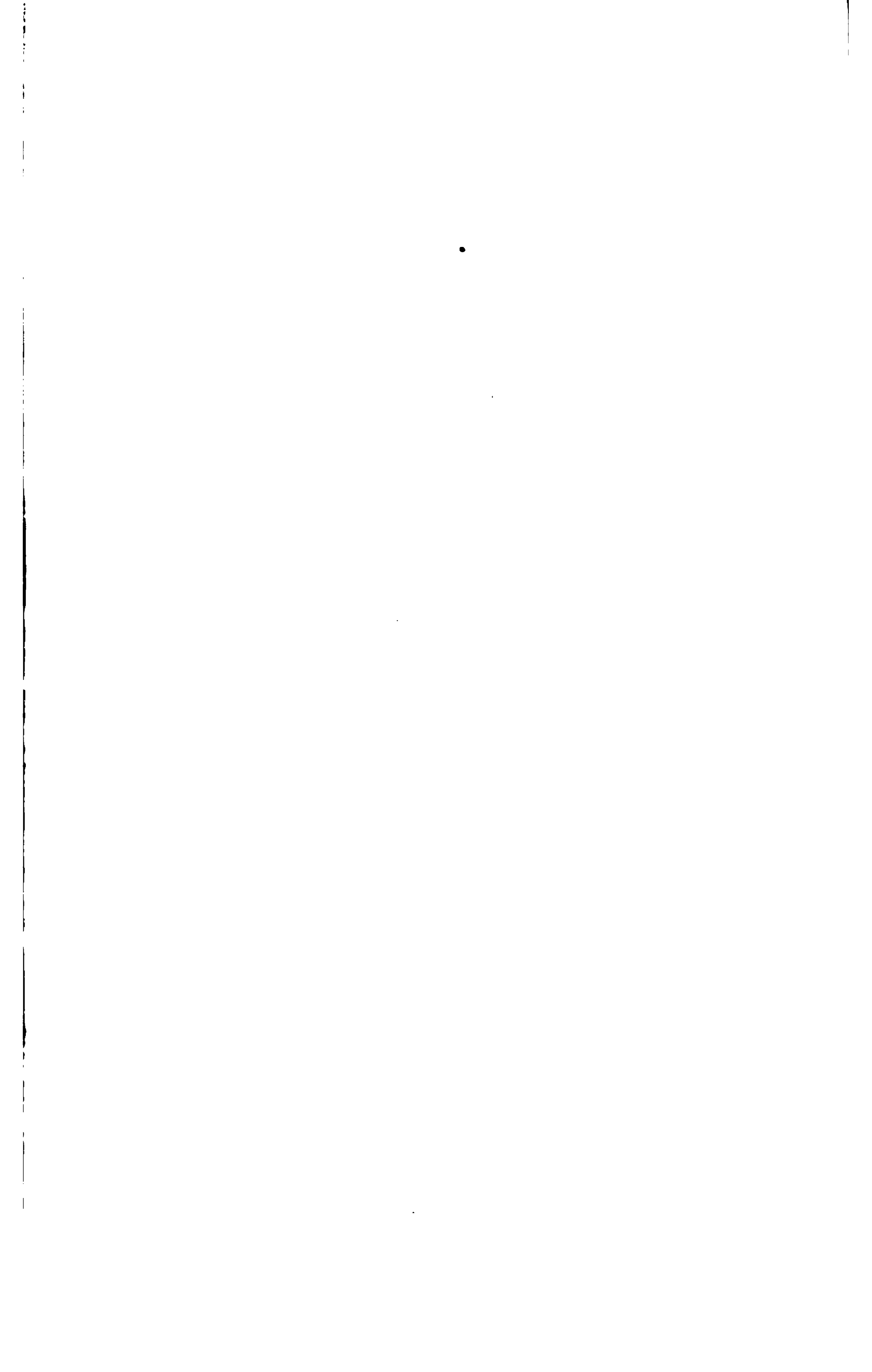


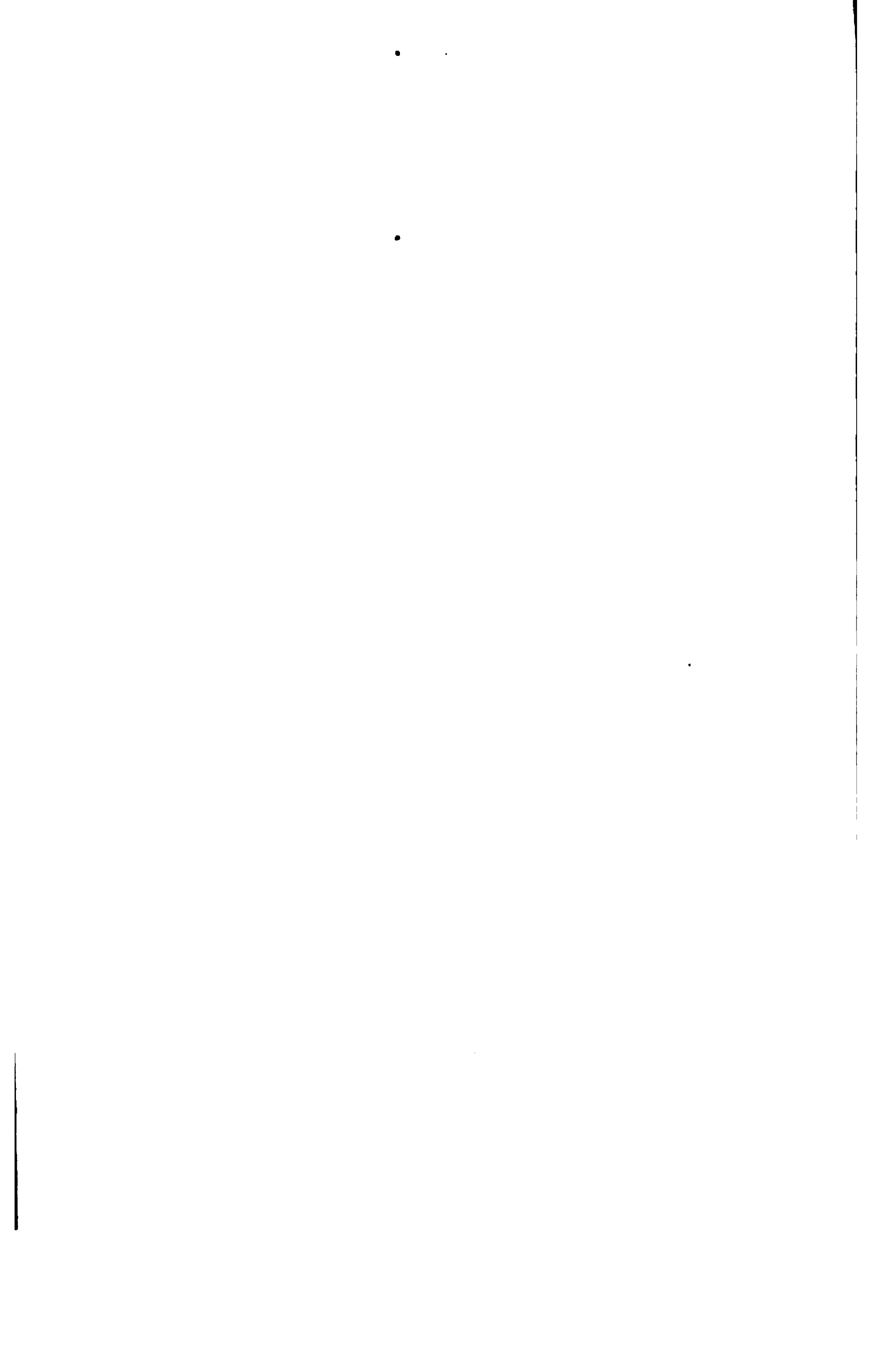




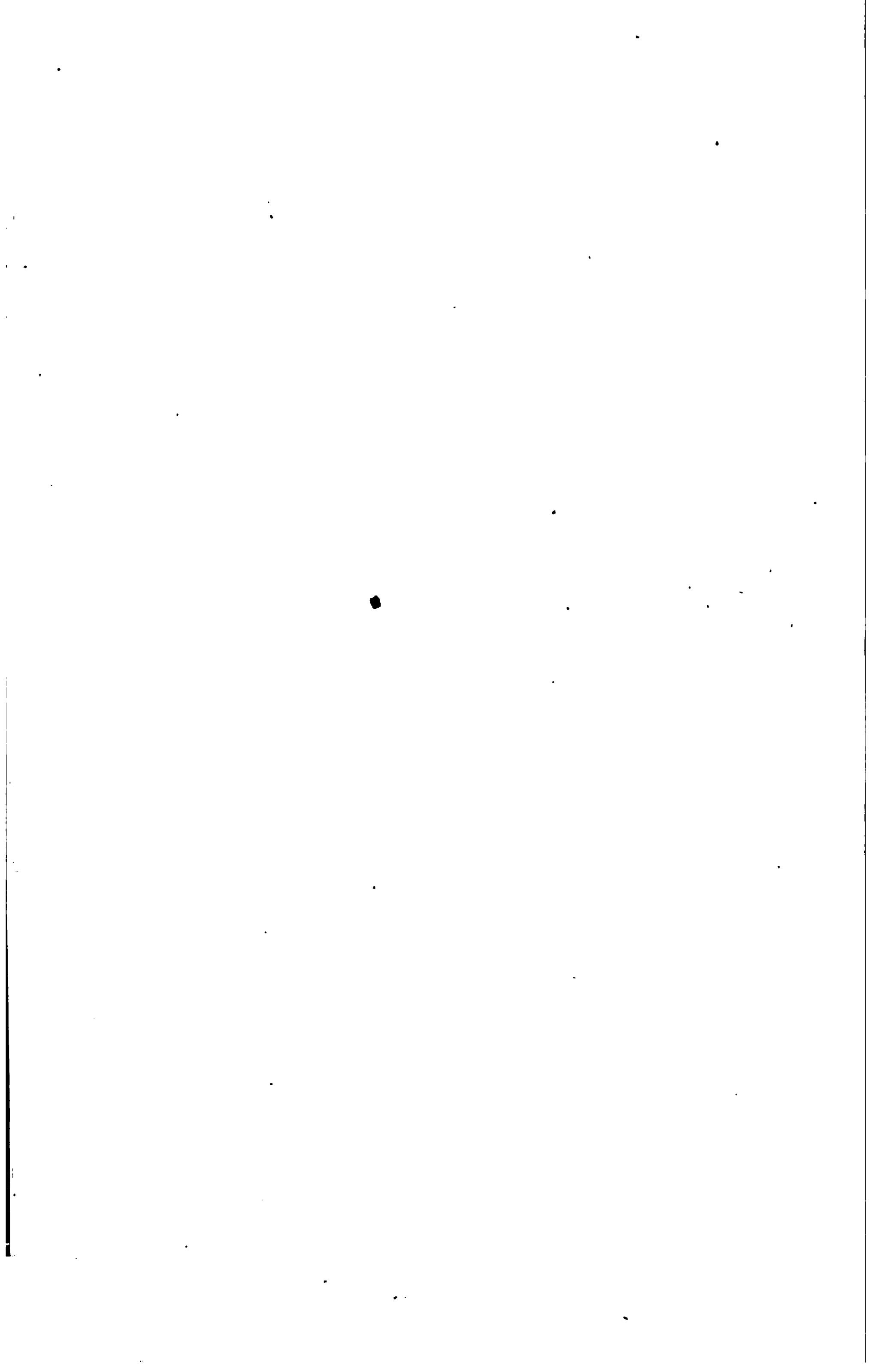

SIGILLVM · VNIVERSITATIS · CALIFORNIENSIS
LVX
FIAT
MDCCCLXVIII
EX LIBRIS







THEORIEN DER ORGANISCHEN CHEMIE



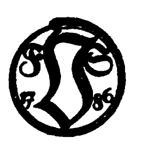
THEORIEN DER ORGANISCHEN CHEMIE

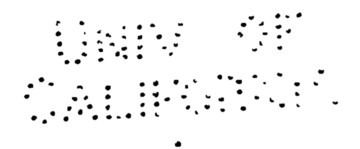
Von

Dr. Ferdinand Henrich
Professor an der Universität Erlangen

Vierte, umgearbeitete Auflage

Mit 31 Abbildungen





Braunschweig
Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn
1921

Dem Andenken

seines lieben Vaters

gewidmet

Vorwort zur dritten Auflage.

Die vorliegende dritte Auflage meiner „Theorien der organischen Chemie“ hat wieder wesentliche Umarbeitungen und Erweiterungen erfahren müssen, um sie auf den augenblicklichen Stand der Wissenschaft zu bringen. Die Wernersche Theorie, deren Grundsätze immer weitere Anwendung finden, wurde darum mehr in den Vordergrund gerückt. Im Anschluß daran schaltete ich ein Kapitel „Neuere Ansichten über die gegenseitige Einwirkung der Moleküle aufeinander“ ein. Wegen der Erweiterungen, die der Abschnitt „Neuere Ansichten über den Substitutionsprozeß“ erfuhr, bekam er die Überschrift „Benzolfragen“. Neu zusammengefaßt und aus der früheren Verteilung herausgehoben sind die Untersuchungen über „freie organische Radikale“. Schärfer gegliedert und z. T. ganz neu bearbeitet findet man in dieser Auflage das Kapitel „Farbe und chemische Konstitution“. J. Starks theoretische Ansichten wurden nach seinem unlängst erschienenen Buche „Die Elektrizität im Atom“ dargestellt. Auch die anderen Kapitel sind auf den Stand der Literatur bis etwa Mitte 1917 gebracht.

Um dem Buch seinen Charakter als Hilfsmittel für die weitere Forschung, als Lehr- und Nachschlagebuch zu wahren, wurden auch Literatur-, Personal- und Sachverzeichnis sorgfältig revidiert und ergänzt.

Wie früher, so wurde auch jetzt wieder eine kritische Auswahl unter den Theorien getroffen, und tunlichst die experimentell erforschten Tatsachen, die durch eine Theorie erklärt werden sollen, in den Vordergrund gerückt. Möge der angehende Chemiker

die Überzeugung aus dem Studium dieses Buches gewinnen, daß Theorien keine dogmatischen Gebilde sein dürfen, sondern stets so gestaltet und umgestaltet werden müssen, daß sie den experimentell festgestellten Tatsachen gerecht werden. Aber auch vor einer Unterschätzung der Theorien ist zu warnen, sie sind das „geistige Band“, das diese Tatsachen zu einem wissenschaftlichen Ganzen verknüpft. „Bloße Stoffanhäufung ohne Tendenz der Vereinheitlichung ist rohe Empirie; bloße Begriffsarbeit ohne entsprechenden Reichtum konkreter Anschauungen ist geistreiche Spielerei“ sagt ein Psychologe. Ein Forscher, der stets die richtige Mitte zu halten wußte, war unser kürzlich verstorbener Altmeister Adolf v. Baeyer. Seine Forschertätigkeit wird immer vorbildlich bleiben!

Erlangen 1917.

F. Henrich.

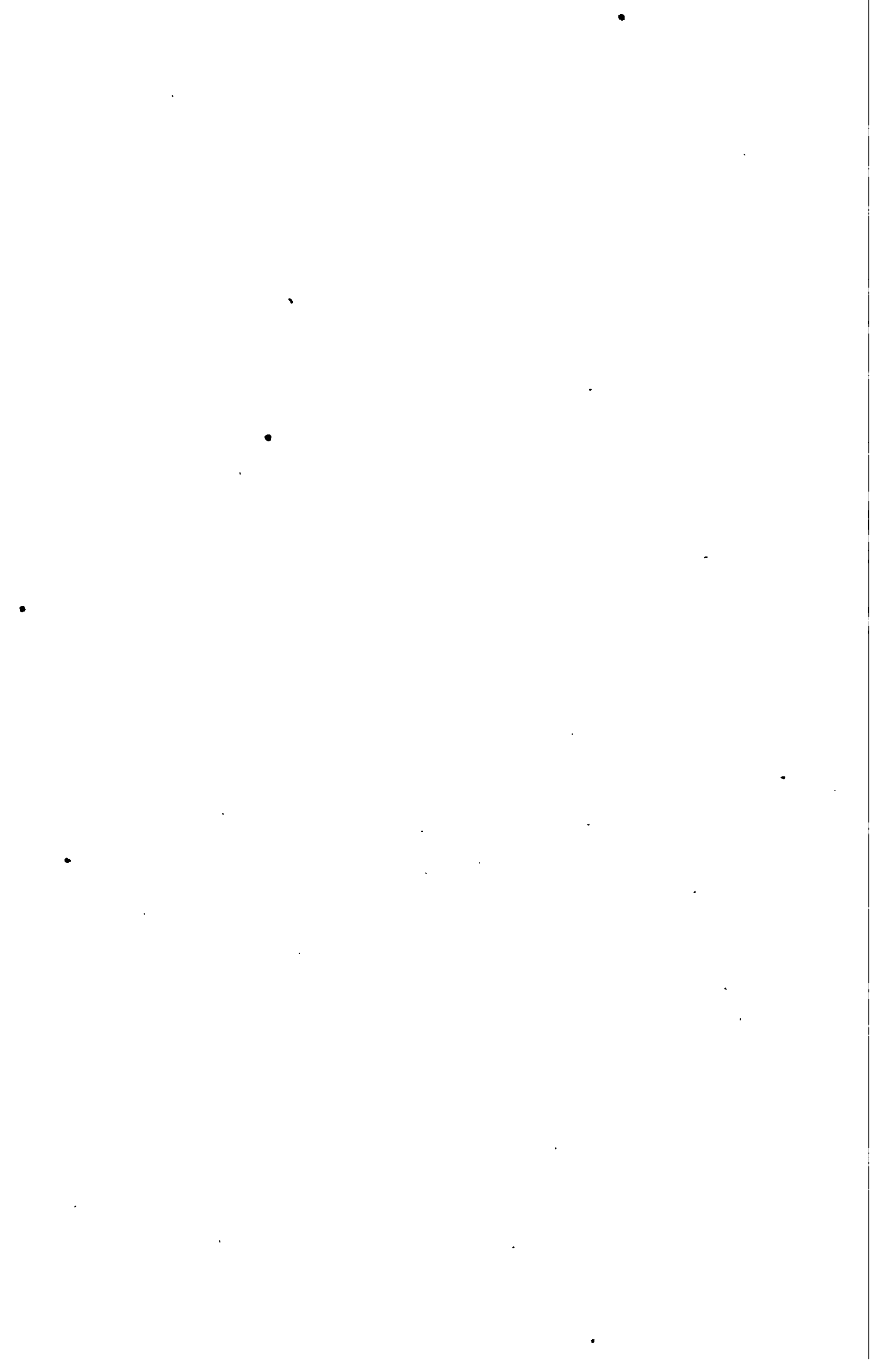
Vorwort zur vierten Auflage.

Auch in der vorliegenden vierten Auflage suchte ich die einzelnen Fragen auf die volle Höhe der Zeit zu bringen, so daß ein direkter Anschluß an die neueste Literatur gegeben ist. In diesem Bestreben schob ich ein neues Kapitel: „Neuere und neueste Ansichten über die Natur der Valenz" ein und gab mehreren Kapiteln wie „Benzolfragen", „Farbe und chemische Konstitution", „Neuere elektrochemische Ansichten" u. a. durch Ergänzung und Umarbeitung eine neue Gestalt. Besonderen Dank möchte ich noch Herrn Professor Dr. H. Pauly in Würzburg aussprechen für wertvolle Ratschläge und Hilfe. Auch der Verlagsbuchhandlung sei für ihre Bemühungen um dieses Buch in diesen schwierigen Verhältnissen bestens gedankt.

Eine Übersetzung dieses Buches ins Englische gibt Herr Professor Dr. T. B. Johnson in New Haven heraus.

Erlangen 1920.

F. Henrich.



Motto:

„Wir müssen überall das chemische Experiment, die nackte Erfahrung zu Rate ziehen. Nur die Regel ist von unbeschränkter Gültigkeit."

Die Chemie der Jetztzeit, S. 304.

Blomstrand.

... „Meine Versuche habe ich nicht angestellt, um zu sehen, ob ich recht hatte, sondern um zu sehen, wie die Körper sich verhalten. Aus dieser Veranlagung stammt auch meine Gleichgültigkeit gegen Theorien; ich bin niemals eigensinnig auf einem bestimmten Standpunkt geblieben, wenn er sich mit den Tatsachen nicht mehr vereinigen ließ."

Zeitschrift für angew. Chemie 1905, S. 1621.

A. v. Baeyer.

Inhaltsverzeichnis.

I.

Historische Entwickelung der theoretischen Ansichten bis zur Typentheorie[1].

Von Gerhardt und Williamson.

Die Betrachtungen, aus denen sich der heutige Zustand unserer Theorien entwickelte, gehen bis auf Lavoisier zurück. Nachdem dieser geniale Forscher die eminente Wichtigkeit des Sauerstoffs in der Natur erkannt hatte, untersuchte er mit seinen Schülern alle Körper auf einen Gehalt an diesem Element. In erster Linie studierten sie die Rolle, die der Sauerstoff in den chemischen Verbindungen spielt. Das, was mit ihm verbunden war, erregte zunächst geringeres Interesse. Man nannte es la base oder le radical. So wurden die Sauerstoffverbindungen von vornherein als aus zwei Teilen bestehend aufgefaßt: dem Sauerstoff und dem Reste, dem Radikal. Die einfachsten Sauerstoffverbindungen ließen sich wieder in zwei Gruppen einteilen, in Säuren und in Basen, die entschiedene Gegensätze zeigten. Da beim Mischen beider die Salze entstanden, so hielt man letztere für eine chemische Vereinigung von Säure und Basis. — So waren bereits die Anfänge der theoretischen Betrachtungen dualistisch. Den wesentlichen Unterschied zwischen anorganischen und organischen Verbindungen fand Lavoisier darin, daß erstere ein einfaches, letztere ein mehr oder weniger kompliziertes Radikal enthielten.

Naturgemäß schritt die Entwickelung zunächst an der Hand der einfacheren Verbindungen fort.

Auf Grund der Gesetze von den einfachen und multiplen Proportionen entstand die Atomtheorie, und man stellte sich vor,

---

[1]) Vgl. Edv. Hjelt, Geschichte der organischen Chemie von ältester Zeit bis zur Gegenwart. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1916.

daß chemische Verbindungen durch die Vereinigung (Aneinanderlagerung) einer Anzahl von Atomen entstehen. Damit waren dem menschlichen Geiste die Materialien gegeben, seine Vorstellungen in anschaulichen Bildern auszudrücken, deren Ausmalung höchst reizvoll erscheinen mußte.

In Anlehnung an Lavoisiers Ausführungen wurde die Atomtheorie vorzugsweise dualistisch entwickelt, und es fehlte nicht an Versuchen, die Ursache der chemischen Vereinigung von Atomen zu ergründen. Von den hierbei aufkommenden Theorien war es eine, die bald weiteste Verbreitung erlangte, weil sie es gestattete, Ursache und Wirkung der chemischen Verwandtschaft so umfassend zu entwickeln, daß man Elemente und chemische Verbindungen leicht übersehen und bequem klassifizieren konnte. Das war die elektrochemische Theorie von Johann Jakob Berzelius.

Ein naher Zusammenhang zwischen elektrischen und chemischen Erscheinungen war schon früh aufgefallen. Des öfteren hatte man bei elektrischen und galvanischen Vorgängen chemische Zersetzungen und ebensolche Vereinigungen wahrgenommen. Besonderes Aufsehen erregte dann Voltas Entdeckung, daß durch Berührung ungleichartiger Substanzen Elektrizität entsteht. Daran anknüpfend hatte Davy bei vielen Elementen und chemischen Verbindungen, unter anderem auch bei Säuren und Alkalien gezeigt, daß sie durch vorsichtige Berührung entgegengesetzt elektrisch werden und daß die durch Berührung erzeugte elektrische Spannung desto mehr zunimmt, je stärkere chemische Verwandtschaft die sich berührenden Körper zeigen. War aber die Berührung in chemische Vereinigung übergegangen, so waren auch alle Zeichen von Elektrizität verschwunden.

Der Ausgleich elektrischer Spannungen geht je nach ihrer Intensität unter Wärmeentwickelung vor sich, die sich bis zur Licht- (also Feuer-) Bildung steigern kann. Zeigten sich nun bei chemischen Vorgängen nicht ganz analoge Erscheinungen? Waren nicht hier wie dort nach erfolgtem Ausgleich die Gegensätze neutralisiert? Der elektrische Vorgang war ohne Zweifel dualistisch, aber auch chemische Vorgänge, wie die Vereinigung von Säure und Basis, forderten eine Erklärung auf Grund des Ausgleichs zweier Gegensätze geradezu heraus. „Bei ähnlichen Erscheinungen sind wir berechtigt, auf ähnliche innere Ursachen zu schließen

und ... so bleibt noch zu untersuchen übrig, ob nicht die Vereinigung entgegengesetzter Elektrizitäten, ebensowohl bei den chemischen Verbindungen, als bei den elektrischen Ausladungen, die Ursache des Feuers sein könne.“ Mit Scharfsinn und Geschick wog Berzelius die Gründe für diese von ihm aufgeworfene Frage ab und kam zu dem Resultate, „daß bei jeder chemischen Vereinigung eine Neutralisation entgegengesetzter Elektrizitäten vor sich geht, und daß bei dieser Neutralisierung das Feuer ganz auf dieselbe Weise entsteht, wie es bei Entladung der elektrischen Flasche, der elektrischen Säule usw. hervorgebracht wird, nur daß letztere von keiner chemischen Vereinigung begleitet wird“ [1]).

Den Sitz der beiden Elektrizitäten (also der chemischen Verwandtschaftskräfte) hatte schon Davy in die Atome der Elemente verlegt. Nach ihm sollten die Atome aber erst bei gegenseitiger Annäherung elektrisch werden. Berzelius nahm im Gegensatz hierzu an, daß die Atome von vornherein elektrische Ladungen besitzen, und er dachte sie sich dort in Polen gewissermaßen konzentriert. Wie elektrisch verschieden geladene Körper sich anziehen und ihre Elektrizitäten bei der Berührung ausgleichen, so suchen auch entgegengesetzt geladene Atome einander zu nähern und sich unter Ausgleich ihrer Elektrizitäten chemisch zu verbinden. Sauerstoff vereinigt sich z. B. deshalb so leicht mit Natrium, weil die Atome des ersteren viel freie negative Elektrizität, die des letzteren viel freie positive enthalten, die sich gegenseitig anziehen. Dem entstehenden Natriumoxyd bleibt aber noch überschüssige positive Elektrizität, offenbar, weil die negative des Sauerstoffs nicht hinreichte, um alle positive des Natriums zu neutralisieren. Die Atome der verschiedenen Elemente haben also nicht gleichviel freie Elektrizität, sondern die einen mehr, die anderen weniger. Berzelius ordnete sie in eine Reihe, welche mit dem „elektronegativsten aller Elemente“, dem Sauerstoff begann, dann folgten Schwefel, Stickstoff und die anderen in allmählichem Übergang zu den elektropositiven. Die meiste Elektrizität der letzten Art hatten Natrium und Kalium. Den Kohlenstoff rechnete Berzelius zu den stark elektronegativen Körpern (l. c., S. 85). In der elektrochemischen Reihe des Berzelius

[1]) J. J. Berzelius, „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität usw.“ Übersetzt von K. A. Blöde, S. 75 und 89. Dresden 1820.

folgte auf den elektronegativsten Sauerstoff unmittelbar der Schwefel. Obwohl beide die stärkst elektronegativen Elemente sind, zeigen sie eine ungewöhnlich starke Verwandtschaft zueinander. Um diese zu erklären, nimmt Berzelius an, daß jedes Atom zwei Pole hat, einen elektropositiven und einen elektronegativen. Stets überwiegt aber der eine an Stärke den anderen und bewirkt dadurch, daß das betreffende Atom „spezifisch unipolar" ist[1]). Wenn nun der elektronegative Sauerstoff sich eher mit dem elektronegativen Schwefel, z. B. zu SO_3, als mit manchen elektropositiven Elementen, z. B. mit Blei, vereinigt, „so neutralisiert doch der positive Pol des Schwefels eine größere Menge negativer Elektrizität in dem vorherrschenden Pole des Sauerstoffs, als der positive Pol des Bleies zu neutralisieren vermag" [2]). Wie bei der Vereinigung von Natrium mit Sauerstoff zu Natriumoxyd in letzterer Verbindung positive Elektrizität übrig blieb, so besitzt SO_3 naturgemäß eine bedeutende Menge freier negativer Elektrizität und infolge der freien Elektrizitäten können sich die zusammengesetzten Verbindungen wieder zu einer chemischen Verbindung, in unserem Falle $SO_3 . NaO$ [3]) vereinigen. Kurz, nach Berzelius sind alle chemischen Verbindungen „binär gegliedert", d. h. durchgehends aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt, die durch ihre elektrochemische Reaktion vereinigt werden. Es besteht, sagt Berzelius[4]), „das schwefelsaure Natrium nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium, sondern aus Schwefelsäure und Natron, welche wieder jedes für sich in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil zerfällt werden können".

Nachdem Berzelius schon früher gefunden hatte, daß die Grundgesetze, nach denen sich die Elemente in der unorganischen Chemie vereinigen, auch für die Elemente der organischen Verbindungen Geltung haben, übertrug er seine dualistische, elektrochemische Theorie auf die Produkte des tierischen und pflanzlichen

---

[1]) Das Verhältnis der Elektrizitäten an den Polen eines Atoms gibt dann offenbar die Größe der den Atomen anhängenden Kraft, die „Intensität der elektrischen Polarisation", an, und diese — mit Temperatur u. a. veränderliche Größe — „ist das, was wir Affinität nennen" (S. 2). — [2]) J. J. Berzelius, „Versuch über die Theorie der chemischen Proportionen und über die chemischen Wirkungen der Elektrizität usw." Übersetzt von K. A. Blöde, Dresden 1820. — [3]) Alte Atomgewichte. — [4]) Berzelius, „Versuch usw.", S. 103.

Organismus. Der Unterschied war nur der, „daß in der unorganischen Natur alle oxydierten Körper ein einfaches Radikal haben, während dagegen alle organischen Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radikal bestehen“ [1]). Die Gesetze und Ursachen der Vereinigung sollten in der unorganischen wie in der organischen Chemie die gleichen sein.

Diese Theorie der organischen Verbindungen war dazu berufen, ein Dezennium später, als Liebigs und Wöhlers klassische „Untersuchungen [2]) über das Radikal der Benzoesäure“ zu erscheinen begannen, jenen ersten erfolgreichen Anstoß zur Aufklärung der organischen Verbindungen zu geben, die dann ohne Unterbrechung zu dem gewaltigen Umfange führte, in dem die organische Chemie uns heute entgegentritt.

Wie das Benzoyl das Radikal der Benzoesäure und ihrer Umwandlungsprodukte war, so erkannte man bald das Äthyl als das Radikal des Alkohols und seiner Derivate, das Cyan als den nicht wechselnden Bestandteil der Cyanverbindungen, kurz: auf einmal ließen sich eine Reihe von bisher in der organischen Chemie beobachteten Erscheinungen zwanglos unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte betrachten.

Bald aber machte Dumas eine merkwürdige Entdeckung. Er fand, daß bei der Einwirkung von Chlor auf organische Verbindungen der Wasserstoff des Radikals aus dem Molekül entfernt wird und dafür eine äquivalente Menge Chlor in die Verbindungen eintritt. Laurent behauptete dann 1835, daß das Chlor an diejenige Stelle im Molekül eintritt, welche vom Wasserstoff eingenommen war und gewissermaßen dessen Rolle spiele, darum müsse das gechlorte Produkt Analogie mit dem Körper zeigen, aus welchem es erhalten wurde [3]). Das war mit der dualistischen elektrochemischen Theorie durchaus unvereinbar und stand mit ihrer Grundhypothese in krassestem Widerspruch. Wie konnte das stark elektronegative Chlor den elektropositiven Wasserstoff ersetzen oder gar die gleiche Rolle spielen wie dieser? Der Protest des schwedischen Forschers veranlaßte Dumas, die Behauptung Laurents, daß Chlor an die Stelle von Wasserstoff trete, zu desavouieren. Aber die

[1]) Kekulé, „Lehrbuch der organ. Chemie“, Bd. I, S. 62. — [2]) Liebigs Ann. 3, 249 (1832). — [3]) Laurent, Ann. chim. Phys. (2) 58, 384 (1833).

Erscheinung der Substitution erwies sich als ein sehr allgemeines und verbreitetes Naturgesetz, und bald ergaben weitere Untersuchungen von Dumas, Laurent und anderen, daß Wasserstoff nicht allein durch Chlor, sondern auch durch Brom, Jod, Sauerstoff, sogar durch Kohlenstoff vertreten werden könne. Ja, die große Ähnlichkeit der Trichloressigsäure mit der Essigsäure veranlaßte Dumas jetzt selbst zu der Behauptung, daß das Chlor in der Essigsäure an die Stelle getreten sei, welche der Wasserstoff vorher innehatte und dessen Rolle spiele. Ganz allgemein nimmt er nunmehr an, daß die durch Substitution entstehenden Verbindungen die Molekulargruppierung, den „chemischen Typus", der Ausgangsmaterialien durchaus beibehalten. Man könne die chemischen Verbindungen einem Planetensystem vergleichen, worin die Atome durch die Affinität zusammengehalten werden. Dieselben können mehr oder weniger zahlreich, einfach oder zusammengesetzt sein, in der Konstitution der Körper spielen sie dieselbe Rolle, wie in unserem Planetensystem Mars oder Venus oder die zusammengesetzten wie unsere Erde mit ihrem Monde oder Jupiter mit seinen Trabanten. Wird in einem solchen System ein Teilchen durch das einer anderen Art ersetzt, so bleibt das Gleichgewicht bestehen. Die neue Verbindung hat ähnliche Eigenschaften wie die ursprüngliche, wenn die des ausgetretenen und die des eintretenden sich mehr oder weniger gleichen. Sind sie aber verschieden, so gehören zwar beide Körper demselben mechanischen System an, aber ihre chemische Ähnlichkeit läßt sich nur mit Mühe erkennen.

So setzte Dumas im Jahre 1839 der Theorie des Berzelius von der binären Gliederung eine andere entgegen und ließ die Elektrizität als vereinigende Kraft ganz aus dem Spiele. Diese neue Theorie wurde später vielfach die „unitarische", im Gegensatz zu der „dualistischen" elektrochemischen des schwedischen Forschers, genannt.

Nun waren aber die bedeutendsten europäischen Chemiker — unter ihnen Dumas[1]) — im Jahre 1837 übereingekommen, daß sie in Zukunft die elektrochemische Radikaltheorie zur Grundlage

---

[1]) Vgl. seinen Bericht an die französische Akademie, Compt. rend. 5, 567 (1837).

und Richtschnur aller Betrachtungen in der organischen Chemie machen wollten. Wie verhielten sich die Chemiker der anderen Nationen, nachdem von französischer Seite so ernste Disharmonien in das internationale Konzert gebracht worden waren?

Berzelius war keineswegs geneigt, den Anschauungen von Dumas beizutreten, die nach seiner Ansicht den Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes bedeuteten. Ja, er bestritt auf das heftigste und konsequenteste, daß der elektropositive Wasserstoff in den Radikalen durch Chlor, Brom, Jod, ja sogar durch Sauerstoff vertreten werden könne: „Eine solche Ansicht ist derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure für das Radikal der Schwefelsäure, oder das Manganhyperoxyd für das Radikal der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radikal sein. Es liegt in dem Begriffe des Wortes Radikal, daß es einen Körper bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist[1].“ So war denn nach ihm das Radikal der Benzoesäure $C_{14}H_5$, das Oxyd $C_{14}H_5 . O_3$ und die Benzoesäure selbst $C_{14}H_5O_3 + HO$. Analog waren die Radikale Acetyl und Formyl C_4H_3 und C_2H, ihre Oxyde $C_4H_3 . O_3$ bzw. C_2HO_3 und die Essigsäure und Ameisensäure $C_4H_3O_3 + HO$ bzw. $C_2HO_3 + HO$[2]) usw. Selbstverständlich sollten alle diese Radikale auch isolierbar sein. — Es braucht keines Wortes der Erläuterung mehr, um darzutun, wie grundverschieden die damaligen Anschauungen von Berzelius über Radikale, sowohl der Rolle nach, welche letztere im Molekül spielen, als auch in bezug auf ihre Zusammensetzung, von den Radikalen sind, welche wir heute annehmen.

Aber durchaus nicht alle Anhänger der Radikaltheorie teilten den Standpunkt von Berzelius; vielmehr wurde diese Theorie in ihren Einzelheiten verschieden entwickelt. Besonders Liebig war nicht mit der Art und Weise einverstanden, wie Berzelius die Erscheinungen der organischen Chemie in sein starres System zwängte und gab dem des öfteren beredten Ausdruck[3]). Sehr treffend weist er in bezug auf die Vertretbarkeit elektrisch entgegengesetzter Atome darauf hin, wie in der unorganischen Chemie das Mangan der Übermangansäure durch Chlor vertreten werden könne, ohne daß die neue Verbindung in ihrem chemischen Verhalten den Basen gegenüber wesentlich verschieden wäre. Darum

[1]) Lehrbuch, 5. Aufl., Bd. I, S. 674. — [2]) $C = 6$ und $O = 8$. — [3]) Liebigs Ann. **31**, 119; **32**, 72 (1839).

scheut er sich auch nicht, intraradikalen Sauerstoff anzunehmen und der Benzoesäure $C_{14}H_{10}O_3$ + Aq. und ihren Umwandlungsprodukten das Radikal $C_{14}H_{10}O_2$ einzuverleiben. 1843 definiert er in seinem Handbuch die organische Chemie als die Chemie der zusammengesetzten Radikale[1]) und sagt über die Eigenart der letzteren, daß sie sich mit Sauerstoff und Schwefel zu Säuren und Basen, manche mit Wasserstoff zu den Wasserstoffsäuren zu vereinigen vermögen. Zu den säurebildenden Radikalen rechnet er „gewisse Verbindungen des Kohlenstoffs mit Sauerstoff (Kohlenoxyde), Cyan, Mellan ($C_{18}H_{18}$), Benzoyl-, Cinnamyl-, Salicyl, Acetyl und Formyl“. Basenbildende Radikale waren Äthyl, Methyl und andere[2]).

Die meisten deutschen Chemiker der damaligen Zeit adoptierten die von Liebig gegebene Definition der organischen Chemie und nahmen die „Beziehung der einzelnen Verbindungen auf solche Radikale in diesem Sinne an: daß die zusammengesetzten Radikale in den Verbindungen wirklich als besondere Bestandteile enthalten seien; und wenn von diesen Radikalen gelehrt wurde, sie seien nur teilweise wirklich existierend, meistens hypothetisch, so wurde dieses so aufgefaßt, daß einzelne dieser Radikale im freien Zustande bekannt seien, andere nicht“ [3]). Wir sehen denn auch viele Chemiker noch in späteren Jahren an der Arbeit, solche Radikale darzustellen[4]), und wissen, daß diese Bemühungen zu den interessantesten neuen Verbindungen führten, aber in bezug auf die Isolierung der Radikale von gar keinem oder einem Erfolge gekrönt waren, der sich bald als scheinbarer herausstellte[5]). Erst 1900 gelang es — wie vorausgreifend bemerkt sei — dem amerikanischen Forscher Gomberg, im Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, einen Körper darzustellen, der sich in der Diskussion wirklich als ein Radikal im Sinne der frühesten Radikaltheorie erwies. Nach ihm haben W. Schlenk und seine Mitarbeiter noch andere ähnliche Radikale, wie Tribiphenylmethyl $(C_6H_5.C_6H_4)_3C$ u. a. hergestellt. Neuerdings gelang es H. Wieland auch, ein stickstoff-

---

[1]) Handbuch der organischen Chemie 1843, S. 1. — [2]) Ebenda, S. 8. — [3]) H. Kopp, „Die Entwickelung der Chemie in der neueren Zeit“, S. 581. — [4]) Zum Beispiel: H. Kolbe, Liebigs Ann. 69, 257 (1849); Frankland, ebenda 71, 171 (1849). — [5]) Erst durch die Entdeckung des Triphenylmethyls, $(C_6H_5)_3C$, hat man ein organisches Radikal kennen gelernt (siehe darüber später).

haltiges Radikal, nämlich Diphenylstickstoff $(C_6H_5)_2N$ zu isolieren, und so ist allgemein festgestellt, daß Radikale unter gewissen günstigen Bedingungen existenzfähig sind. Darüber wird später ausführlich berichtet werden.

Hatten sich Liebig und seine Anhänger in manchen Einzelheiten von Berzelius emanzipiert, so standen sie doch zu jener Zeit noch durchaus auf dem Boden seiner dualistischen, elektrochemischen Theorie und befehdeten Ende der dreißiger und Anfang der vierziger Jahre die französischen Chemiker, welche ihnen mit ihrer Substitutions- und Typentheorie zu weit gingen[1]. Es entspann sich ein mit solcher Erbitterung geführter Kampf, daß schließlich jede Partei die Theorie der anderen ignorierte. Da aber in beiden Lagern eine im Grunde richtige Idee verfochten wurde, so kam alsbald jede Partei dazu, die Idee der feindlichen, wenn auch in etwas anderer Form, zu entwickeln. In der Theorie der Paarlinge werden Berzelius und seine Anhänger den Substitutionserscheinungen gerecht, und wie ging es den Verteidigern der Typentheorie? Diese hatten alsbald aufgehört, die dualistische Schreibweise chemischer Formeln, wie sie der elektrochemischen Radikaltheorie entsprach, zu benutzen. Sie hatten dafür „empirische" Formeln eingeführt, indem sie die Ansichten von Dumas über die stellarische Gruppierung der Atome im Molekül zur Richtschnur nahmen und jene Ansichten über Atom und Molekül entwickelten, welche wir im wesentlichen heute noch anerkennen. Gerhardt fand alsbald beim Studium der doppelten Umsetzung chemischer Verbindungen auf Grund der neuen Formeln, daß bei dieser Reaktion stets nur gewisse Atome und Atomgruppen eines Moleküls reagieren, der Rest aber unverändert aus einem Molekül in das andere übergeht. So lebte die Idee der Radikale in dem Begriff der Reste von neuem auf, aber befreit von der dualistischen, elektrochemischen Schlacke und in einer Form, welche den Begriff der gesonderten Existenzfähigkeit eines Radikals ausschloß[2].

---

[1]) Erst 1845 schließt sich auch Liebig der unitarischen Theorie an (Kopp, S. 626). — [2]) Gerhardt sagt: „j'appelle radicaux ou résidus les éléments de tout corps qui peuvent être ... transportés dans un autre corps par l'effet d'une double décomposition — —" und später — — „je prends l'expression de radical dans le sens de rapport, et non dans celui de corps isolable ou isolé". Vgl. Schorlemmer, „Der Ursprung usw. der organischen Chemie", S. 57.

Nun wurden alle neuen Erscheinungen der organischen Chemie, die sich unter anderem aus dem Studium der mehrbasischen Säuren und besonders durch die Entdeckung der gechlorten und gebromten Aniline, wie überhaupt durch das Studium der Amine ergaben, im Sinne der einen wie der anderen Theorie gedeutet und diskutiert. Alsbald ergab sich, daß die Typentheorie unter Zuhilfenahme des Begriffes der Reste die neuen Entdeckungen viel einfacher und zwangloser zu erklären vermochte als die elektrochemische Radikaltheorie. Es verschmolz dann im Laufe der Jahre die ältere Typentheorie mit der Radikaltheorie (ohne das dualistische elektrochemische Beiwerk) zu einem harmonischen Ganzen, und Gerhardt entwickelte aus den Elementen jener Theorien eine neue Typentheorie, welche nicht nur die Anzahl der schon bekannten Verbindungen leicht zu überblicken und systematisch zu ordnen gestattete, sondern auch viele neue Verbindungen voraussehen ließ und es in vielen Fällen möglich machte, ihre Eigenschaften vorauszusagen.

Gerhardt stellte die organischen Verbindungen in zwei Arten von Reihen zusammen. Die vertikalen Reihen ließen die genetischen Beziehungen der Körper, welche durch chemische Metamorphosen auseinander entstehen, erkennen (heterologe Reihen). In horizontalen Reihen waren die Glieder der heterologen Kolumnen zu homologen und isologen Reihen angeordnet. Diese letzteren konnte er alle von vier einfachen Verbindungen der unorganischen Chemie, den sogenannten Typen, ableiten. Es waren:

$$OH_2$$
$$ClH$$
$$NH_3$$
$$HH.$$

Ersetzt man die Wasserstoffatome dieser einfachen Verbindungen durch die verschiedenen homologen und isologen Radikale, so entstehen die abgeleiteten Glieder der Typen, nach homologen und isologen Reihen geordnet.

Diesen Typen fügte später Kekulé noch den des Methans hinzu und es war eine Zeitlang die Aufgabe vieler Chemiker, einer neu entdeckten chemischen Verbindung ihren Platz im Reihensystem der Typentheorie anzuweisen. Man ermittelte aus den chemischen Reaktionen, besonders aus den doppelten Umsetzungen

der betreffenden Verbindung, von welchem Grundtypus sie sich ableitet und welche Radikale die Wasserstoffatome jenes Typus ersetzen. So konnte man das chemische Verhalten einer Verbindung gewissermaßen genetisch aus einem oder auch mehreren Grundtypen ableiten. Die Geschichte einer chemischen Verbindung war damals eine Art Entwickelungsgeschichte aus einer Urform.

Für die weitere Ausbildung der Typentheorie wurde die Annahme sogenannter mehratomiger Radikale durch Williamson (1851) von Bedeutung. Das waren Reste, die zwei Wasserstoffatome in einem Typus ersetzen konnten. Dadurch entstanden die sogenannten multiplen oder kondensierten (I) und weiterhin die gemischten (II) Typen:

$$\left.\begin{matrix} H \\ SO_2 \end{matrix}\right\} O \quad \left.\begin{matrix} SO_2 \\ H \end{matrix}\right\} O \qquad\qquad \left.\begin{matrix} H \\ H \\ C_2O_2 \end{matrix}\right\} N \quad \left.\begin{matrix} C_2O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O$$

I — II (Oxaminsäure).

So konnte man die Reihen in ungeahnter Weise vermehren.

II.

Geschichte der Strukturchemie I.

Indem immer kompliziertere Gebäude in großer Zahl entstanden, wurde der Blick mehr und mehr von den Bausteinen und dem sie verkittenden Mörtel abgelenkt. Die ursprünglichen Ideen von der Entstehung chemischer Verbindungen aus entgegengesetzt elektrischen Atomen, die Berzelius im Anschluß an Daltons Hypothese entwickelt hatte, traten teils in den Hintergrund, teils wurden sie von den meisten Chemikern als überwunden angesehen. Ja man betonte es ausdrücklich, daß die Formeln der Typentheorie nichts über die Lagerung der Atome im Molekül aussagen, sondern nur die Beziehungen bei doppelten Umsetzungen und die Reaktionen einer Verbindung zum Ausdruck bringen sollen[1]). Über dem Studium der Klassen und Arten war die Genesis des Individuums zurückgetreten, „im Nebel der

[1]) Kekulé, Lehrbuch, Bd. I, S. 92.

Radikale lagen die Atome dem Blicke verhüllt". Vereinzelt wurden freilich Stimmen laut, die betonten, daß es nicht das höchste Ziel unserer Wissenschaft sein könne, die Eigenschaften einer chemischen Verbindung nur aus ihrer Stellung in einem schematischen System abzuleiten. Vielmehr müsse man aus der Natur der Atome, welche die chemische Verbindung zusammensetzen, den chemischen Charakter der letzteren abzuleiten imstande sein, und Frankland und später Blomstrand betonten hier wieder den elektrochemischen Charakter der Atome.

Wir haben ausgeführt, welche Wandlungen der Begriff „Radikal" im Laufe der Zeit in der organischen Chemie durchgemacht hat. Man erkannte, daß sie keine isolierbaren Individuen, sondern Reste sind, die zwar aus einem Körper unverändert in den anderen übergehen, bei gewissen Reaktionen aber auch Veränderungen in ihrer Zusammensetzung erleiden können. Allmählich gelang es, durch tiefer greifende Zersetzungen einzelne Radikale immer weiter zu zerlegen, und damit lenkte eine naturgemäße Entwickelung die Aufmerksamkeit wieder auf die Elemente, welche jene Radikale zusammensetzen. „Ich halte es für nötig, und, bei dem jetzigen Stande der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für die Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radikale betrachtet werden können und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, daß man die Betrachtung auch auf die Konstitution der Radikale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radikale untereinander ermitteln, und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radikale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll." Mit diesen Worten lenkte A. Kekulé[1]) im Jahre 1858 den Blick seiner Fachgenossen wieder auf die Bausteine der Moleküle zurück. Aber ungehört wären seine Worte verhallt, hätte er sich nicht auch über die Eigenart des Mörtels geäußert, der diese Bausteine zusammenhält. Er tat dies, nachdem

[1]) Liebigs Ann. 106, 136—137 (1858).

er den Begriff von der „Basizität“ oder „Atomigkeit“ weiter ausgebildet hatte.

Schon zu Berzelius' Zeiten hatte man bei Säuren und Basen von einer im voraus bestimmten „Sättigungskapazität“ gesprochen und darunter das Vermögen dieser Körper, sich in ganz bestimmten Verhältnissen miteinander verbinden zu können, verstanden. Diesen Begriff der Sättigungskapazität übertrug Frankland[1]) auf die Atome der Elemente und erweiterte ihn gemeinsam mit H. Kolbe u. a.[2]). Die Elemente N, P, Sb und As z. B. bilden chemische Verbindungen, in denen stets drei oder fünf Äquivalente anderer Elemente vorhanden sind. Die Affinität eines sich verbindenden Atoms jener Elemente wird danach stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome befriedigt. Diese Eigenschaft, stets eine bestimmte Anzahl anderer Atome oder Atomgruppen an sich zu fesseln, nannte man die „Atomigkeit“ oder „Basizität“ eines Elementes. Das ist im Grunde dasselbe, was wir heutzutage mit „Wertigkeit“ bezeichnen, ein Wort, das A. W. v. Hofmann einführte.

Diesen schon früher geschaffenen Begriff nahm Kekulé auf und erweiterte ihn zunächst auf dem Boden der Typentheorie. Er wies 1857 darauf hin, daß H, Cl, Br, K usw. zu den einatomigen (einbasischen), O und S zu den zweiatomigen (zweibasischen) Elementen gehören und daß N, P, As u. a. imstande sind, drei einatomige Atome oder Radikale an sich zu fesseln, also dreiatomig (dreibasisch) zu fungieren. Ein Jahr später dehnte er seine Spekulationen auch auf den Kohlenstoff aus und seine diesbezüglichen Ausführungen sind grundlegend für die weitere Entwickelung der theoretischen Ansichten in der organischen Chemie geworden[3]). „Betrachtet man die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs (CH_4, CH_3Cl, $CHCl_3$, CCl_4, CO_2, $COCl_2$, CS_2, HCN usw.), so fällt es auf, daß die Menge Kohlenstoff, welche die Chemiker als geringstmögliche, als Atom erkannt haben, stets vier Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes bindet, daß allgemein die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff verbundenen

[1]) Liebigs Ann. 85, 368 (1853). — [2]) Anmerkung: Die ausführliche Geschichte dieser Frage siehe in E. v. Meyers „Geschichte der Chemie“, 3. Aufl., 1905, S. 286 ff. und Hjelt, l. c., S. 287. — [3]) Liebigs Ann. 106, 153 —154 (1858).

Elemente gleich vier ist. Dies führt zu der Ansicht, daß der Kohlenstoff vieratomig (oder vierbasisch) ist."

„Der Kohlenstoff reiht sich demnach den drei früher besprochenen Gruppen von Elementen als ... Repräsentant ... einer vierten Gruppe an."

Indem Kekulé den Begriff der Atomigkeit von früheren Autoren übernommen und auf den Kohlenstoff übertragen hatte [1]), entwickelte er ihn in einem Punkte wesentlich abweichend von seinen Vorgängern. Er trat für absolute Konstanz der Atomigkeit ein, und zwar aus einem tieferen Grunde.

Die Daltonsche Atomtheorie erklärte ohne weiteres das Gesetz der konstanten Proportionen. Bei dem Gesetz von den multiplen Proportionen war aber nicht einzusehen, warum die Atome der verschiedenen Elemente sich stets in bestimmter multipler Anzahl aneinanderlagern und nicht in beliebiger. Hatte aber ein Atom von Natur aus eine ganz bestimmte, stets konstante Atomigkeit (Wertigkeit), so konnte es sich auch nur mit einer ganz bestimmten Anzahl anderer Atome verbinden und das Gesetz der multiplen Proportionen war eine selbstverständliche Folgerung seiner Annahme. In Kekulés Auffassung blieb deshalb die Konstanz der Wertigkeit eine Fundamentaleigenschaft der Atome, die ebenso unveränderlich sein muß wie das Atomgewicht selbst.

So entstand seit 1858 eine neue Theorie der chemischen Verbindungen, die Kekulé [2]) im Jahre 1864 in schöner Abrundung und sehr allgemeiner Form gab. In dieser Theorie gingen im Laufe der Zeit eine Anzahl theoretischer Spekulationen auf, die von anderen Forschern, wie Frankland, Kolbe, Erlenmeyer sen. u. a. freilich in abweichender Form entwickelt worden waren. So ist sie die Wiege der Strukturchemie geworden und sei hier im Auszuge mitgeteilt:

Die Moleküle der chemischen Verbindungen bestehen aus einer Aneinanderlagerung von Atomen. Die Aneinanderlagerung hat ihre Ursache in einer besonderen Art der Anziehung. Manche Atome haben nur ein, manche mehrere Anziehungszentren, und

---

[1]) Die Vieratomigkeit des Kohlenstoffs war von Frankland und Kolbe schon früher erörtert worden. — [2]) Compt. rend. 58, 510 (1864). Vgl. auch Rich. Anschütz, „Über Loschmidts graphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzoltheorie". Ber. 45, 539 (1912).

danach unterscheidet man ein- und mehratomige (-basische, -wertige) Atome von Elementen.

Bei allen Vereinigungen von Atomen sättigen sich die Affinitätseinheiten (Valenzen) eines Atoms ganz oder zum Teil mit einer gleichen Anzahl eines oder mehrerer anderer Atome.

Dabei können sich gleichartige Atome ebensogut miteinander als mit ungleichartigen verbinden, und man kann sich durch diese Annahme erklären, warum manche Elemente anderen gegenüber mit verschiedener Wertigkeit fungieren. „Für Substanzen z. B., die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muß man annehmen, daß ein Teil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinanderlagern, wobei natürlich ein Teil der Affinität des einen gegen einen ebenso großen Teil der Affinität des anderen gebunden wird[1].“

Die Verbindungen, in denen die Atome wechselseitig durch ihre Affinitäten zusammengehalten werden, nannte Kekulé „atomistische“ oder „wahre chemische“ Verbindungen. Sie bestehen aus Molekülen, die im Dampfzustande existieren können.

Von den „atomistischen“ Verbindungen unterschied er die „molekularen“. Letztere können sich aus den ersteren in folgender Weise bilden.

Da Moleküle verschiedener atomistischer Verbindungen miteinander reagieren, so muß eine Anziehung auch zwischen den Atomen, die verschiedenen Molekülen angehören, stattfinden. Diese Anziehung ruft eine Annäherung und Aneinanderlagerung von Molekülen hervor, die stets chemischen Zersetzungen vorausgeht. Es kann nach dieser Aneinanderlagerung nun entweder chemische Umsetzung stattfinden, oder wenn diese Umsetzung durch die Natur der Moleküle unmöglich ist, bleibt es eben bei dieser Annäherung. Die zwei Moleküle kleben sich sozusagen aneinander und bilden eine Gruppierung, die mit einer gewissen Stabilität ausgestattet ist. Letztere ist freilich kleiner als die der „atomistischen“ Verbindungen, und das erklärt uns, warum die „Molekular“verbindungen keine Dämpfe bilden, sondern sich durch die Wärme zersetzen und dabei in die atomistischen Verbindungen zerfallen.

---

[1]) Liebigs Ann. **106**, 154 (1858).

Stickstoff, Phosphor usw. rechnete Kekulé zu den dreiatomigen Elementen, NH_3 und PCl_3 zu den „atomistischen", $NH_3 . HCl$, $PCl_3 . Cl_2$ zu den molekularen Verbindungen.

Schon in ihrem Entwickelungsstadium wurde Kekulés Theorie heftig angegriffen. Die Schüler und Anhänger des Berzelius hielten an der Ansicht fest, daß der elektrochemische Gegensatz bei der Vereinigung der Atome eine Rolle spiele und daß die Atomigkeit wechselnden Wert habe.

Mit der ganzen Kraft seiner bedeutungsvollen Persönlichkeit und mit einer Kritik, die weit über das übliche Maß wissenschaftlicher Polemik hinausging, bekämpfte vor allem Hermann Kolbe die Weiterentwickelung der Kekuléschen Ansichten bis an sein Lebensende. Er suchte auch den elektrochemischen Gegensatz als ursächlichen Faktor bei der Vereinigung der Atome beizubehalten, aber er erreichte das Gegenteil. Wie in stillschweigender Übereinstimmung verzichteten Kekulé und seine immer zahlreicher werdenden Anhänger mehr und mehr auf eine Widerlegung, und der elektrochemische Gegensatz ward fast völlig ausgeschaltet. Nicht ganz so ging es freilich mit Kekulés Hypothese von der Konstanz der Atomigkeit.

Aus den Verbindungen des Stickstoffs hatte Gerhardt 1856 abgeleitet, daß dieses Element bald drei-, bald fünfwertig fungiert. Nach derselben Methode hatten dann Frankland, Williamson, Couper, Kolbe u. a. m. für viele Elemente die Atomigkeit abgeleitet und auch die Ansicht geäußert, daß der Kohlenstoff im Äthylen, in der Akrylsäure usw. zweiatomig (zweiwertig) wirke. Daraus gestaltete sich zum Teil im Kampfe mit Kekulés Hypothese die Theorie von der „maximalen Sättigungskapazität". Nach ihr haben die Atome aller Elemente eine bestimmte begrenzte Anzahl von Anziehungspunkten (Affinovalenten), durch die sie Atome anderer Elemente anziehen können. Die größte Anzahl von Affinovalenten, die ein Atomgewicht eines Elementes zur Geltung zu bringen vermag, bezeichnet man als „maximale Sättigungskapazität".

Sie wurde beim Stickstoff und Kohlenstoff durch die Zahlen 5 und 4 ausgedrückt. Verbindungen, in denen die Elemente mit ihrer maximalen Sättigungskapazität wirken (NH_4Cl, $CHCl_3$ usw.), nannte Erlenmeyer „gesättigte" Verbindungen. In vielen Körpern wirken indessen die Elemente nicht mit ihrem maximalen

Sättigungsvermögen, sondern betätigen eine geringere Anzahl von Affinovalenten (z. B. in NH_3, C_2H_4, C_2H_2 usw.). Diese Verbindungen bezeichnete Erlenmeyer als „ungesättigt".

Aber Kekulé bekämpfte die Theorie der maximalen Sättigungskapazität[1]) und blieb bei seiner Annahme steter Konstanz der Valenz, der er die Wichtigkeit eines Naturgesetzes beilegte.

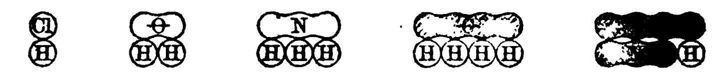
In der weiteren geschichtlichen Entwickelung ist weder die Hypothese von der maximalen Sättigungskapazität, noch die von der absoluten Konstanz der Valenz zum alleinigen Siege gelangt. Jene trat mehr und mehr in den Hintergrund und wurde erst neuerdings wieder ans Licht gezogen; diese erfocht nur einen teilweisen Sieg. Die meisten Chemiker nahmen allmählich an, daß bei einem Teil der Elemente die Basizität wechseln könne und daß z. B. der Stickstoff bald drei- und bald fünfwertig fungiere. Beim Kohlenstoff aber setzte es Kekulé durch, daß die weitaus größte Mehrzahl seiner Fachgenossen dies Element als in der Regel konstant vieratomig ansah. Das gelang ihm durch seinen Einfluß auf die Entwickelung der sogenannten Strukturchemie.

Nachdem durch Cannizzaro der Unterschied zwischen Atom und Äquivalent scharf präzisiert und Klarheit über die Größe der Atomgewichte geschaffen war, hatten es außer Kekulé andere Forscher, besonders Butlerow, Erlenmeyer u. a., teils durch Annahme wechselnder Sättigungskapazität, teils durch Vorhandensein von Affinovalenten in den Atomen versucht, tieferen Einblick in den Bau der chemischen Verbindungen zu erhalten. Ja, Butlerow war anfangs der sechziger Jahre noch weiter gegangen als Kekulé und bezeichnete es als die künftige Aufgabe des Chemikers, „die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem Molekül" oder, wie er es zuerst nannte, die „Struktur" einer chemischen Verbindung festzustellen. Erlenmeyer, im wesentlichen demselben Ziel zustrebend, bezeichnete das Bild des gegenseitigen Zusammenhanges der Atome im Molekül mit dem Ausdruck „Konstitution".

Auf Grund der Annahme der Vierwertigkeit und Selbstbindungsfähigkeit des Kohlenstoffs gelang es, diese stolze Aufgabe erfolgreich zu lösen. Schon 1861 begann Kekulé damit, bildliche (sogenannte graphische) Darstellungen zu benutzen, die den

[1]) Compt. rend. 58, 512 (1864).

Zusammenhang der Atome im Molekül zum Ausdruck bringen sollten. In Erweiterung von Atombildern, die schon Berzelius benutzt hatte, wurden die Atome verschiedener „Basizität“ (Atomigkeit, Wertigkeit) durch verschiedene Größe dargestellt. Das Bild der einbasischen war ein einfacher kleiner Kreis, das der zwei-, drei- und vierbasischen zwei, drei, vier gewissermaßen zusammenfließende Kreise. Salzsäure, Wasser, Ammoniak, Methan und Cyanwasserstoff erhielten z. B. folgende graphische Formeln [1]):



Diese Bilder, heute längst verlassen, bedeuteten für jene Zeit einen eminenten Fortschritt [2]), denn sie vermittelten dem menschlichen Geiste zum ersten Male genauere Vorstellungen von dem Zusammenhang der Atome in den Molekülen. Sie leiteten von der Typentheorie direkt in die Strukturchemie hinüber. Bald benutzte Erlenmeyer statt jener Kreisbilder die Buchstabensymbole der Elemente (z. B. C, N, O, H) und deutete deren Affinovalenz (d. i. „Basizität“, „Wertigkeit“) durch Striche an, jedem Element so viele Striche erteilend, als es Valenzen besaß. Diese Schreibweise trat mehr und mehr an die Stelle der graphischen Formeln und hat sich bis auf den heutigen Tag erhalten.

So entstanden zu Ende der sechziger und Anfang der siebziger Jahre des vorigen Jahrhunderts die „Struktur“- oder „Konstitutionsformeln“ in der Schreibweise, wie wir sie heute noch benutzen [3]).

Bei den „gesättigten“ Verbindungen war es Kekulé leicht gelungen, die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zu erweisen. Mehr Schwierigkeiten verursachten ihm die „ungesättigten“ Körper. Zuerst nahm er in deren Molekülen eine dichtere Lagerung der Atome an, ohne sich näher über die Eigenart dieser

---

[1]) Kekulé, Lehrbuch I, S. 160 u. 162. Kekulé betont ausdrücklich, daß die so gezeichneten Kreise keineswegs der relativen Größe der betreffenden Atome entsprechen, sondern daß sie nur die Größe der Basizität (Wertigkeit) ausdrücken sollen. — [2]) Blomstrand sagt 1869, l. c., S. 67: „Schon durch das bloße Einführen dieser graphischen Formelsprache in ihrer neuen erweiterten Form hat Kekulé ohne Frage genug geleistet, um seine wissenschaftliche Ehre bleibend zu begründen.“ — [3]) Zur Geschichte der Entwickelung der graphischen chemischen Formeln siehe R. Anschütz, Zeitschr. angew. Chem. **27**, 323 (1914).

Lagerung auszusprechen [1]). Als er sich dann durch seine Experimentaluntersuchungen über die ungesättigten Säuren davon überzeugt hatte, daß Äthylenderivate chemisch wirklich ein ungesättigtes Verhalten zeigen und auffallend leicht Wasserstoff, Brom usw. addieren, machte er die Hypothese, „daß zwei Verwandtschaftseinheiten der im Molekül enthaltenen Kohlenstoffatome nicht gesättigt, also gewissermaßen frei in der Verbindung enthalten seien“ [2]). „An der Stelle des Moleküls, wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt, es ist an der Stelle gewissermaßen eine Lücke. Daraus erklärt sich die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher diese Substanzen sich durch Addition mit Wasserstoff oder mit Brom vereinigen. Die freien Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs haben ein Bestreben, sich zu sättigen und so die Lücke auszufüllen [3]).“

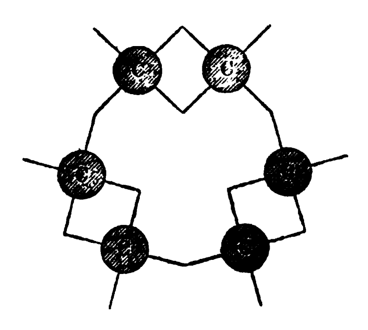
Diese Annahme hat Kekulé bald wieder verlassen, und derselbe Band seines Lehrbuches, dem die obigen Zitate entnommen sind, enthält bereits die Keime für unsere heutigen Ansichten. Sie entwickelten sich aus seiner Theorie über die Konstitution des Benzols.

Aus der Tatsache, daß bei tiefer eingreifenden Reaktionen aus den sogenannten aromatischen Substanzen stets einfache Derivate des Benzols entstehen, schloß Kekulé, daß sie Derivate des Benzols sind. Um nun die atomistische Konstitution dieses Körpers auf Grund der konstanten Vierwertigkeit des Kohlenstoffs zu erklären, stellte Kekulé zwei wesentliche neue Hypothesen auf über die Art, wie Kohlenstoffatome sich aneinanderlagern. Nicht nur durch eine, sondern auch durch zwei Verwandtschaftseinheiten (Valenzen) sollten sie sich binden und nicht allein zu einer offenen, sondern auch zu einer in sich geschlossenen Kette sollten sie sich vereinigen können. In einer graphischen Formel (s. folgende Seite), die 1865 erschien, sehen wir zum ersten Male doppelte Bindungen und einen Ring von sechs Kohlenstoffatomen.

In der Folge zeigte es sich, daß man durch diese neuen Hypothesen die gegenseitige Bindung der Atome im Molekül zum Ausdruck bringen konnte, ohne die konstante Vierwertigkeit des

[1]) Lehrbuch I, S. 166. — [2]) Kekulé, Lehrbuch II, S. 251. — [3]) Ebenda, S. 258 (1866).

Kohlenstoffs preiszugeben. Die nun immer mehr aufkommenden „Struktur“- oder „Konstitutionsformeln“ gestatteten es, die so zahlreichen organischen Verbindungen nicht nur ebenso leicht zu übersehen wie die der Typentheorie, sondern auch den inneren Bau der Moleküle, d. h. den gegenseitigen Zusammenhang der Atome klar zu erkennen. Besonders anschaulich ließ sich aber die Ursache der zahlreichen Isomerien darstellen, und fast alle bisher



unerklärten Isomeriefälle konnten durch verschiedenartige Anordnung der Atome in den Molekülen erklärt werden. Nur eine kleine Gruppe von Körpern gleicher qualitativer und quantitativer Zusammensetzung widerstand allen Versuchen, ihre Verschiedenheit durch Strukturformeln auszudrücken. Das waren die sogenannten „physikalischen“ Isomeren. Kekulé hatte ihnen diesen Namen gegeben, weil sie chemisch fast nicht zu unterscheiden waren, physikalisch aber oft geradezu Gegensätze zeigten. Denn während das eine Isomere die Ebene des polarisierten Lichtes um einen bestimmten Betrag nach rechts drehte, lenkte das andere sie um den gleichen Betrag nach links oder auch gar nicht ab. Hierher gehörten die Weinsäure, Traubensäure, Asparaginsäure, Äpfelsäure und andere mehr. Die klassischen Untersuchungen von Pasteur hatten hier schon grundlegende Resultate ergeben. Diesen Isomeren reihte Johannes Wislicenus noch die Milchsäuren an. Im Jahre 1869 hatte er unzweideutig festgestellt, daß die Milchsäure aus saurer Milch und die sogenannte Fleischmilchsäure beide α-Oxypropionsäure sind und daß man beiden nur die eine Strukturformel:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ | \\ C{<}^{H}_{OH} \\ | \\ COOH \end{array}$$

zuerteilen könne. „Es ist somit der erste sicher konstatierte Fall gegeben, daß die Zahl der Isomerien die der Strukturmöglichkeiten übersteigen kann. Tatsachen wie diese werden dazu zwingen, die Verschiedenheit isomerer Moleküle durch verschiedene Lagerung der Atome im Raume zu erklären und sich nach bestimmten Vorstellungen darüber umzusehen[1].“

Noch 1861 hatte Butlerow[2]) mit Entschiedenheit den Gedanken zurückgewiesen, als ob er in seiner Auffassung von der „Struktur“ chemischer Verbindungen die Erkenntnis der räumlichen Lagerung der Atome im Molekül einschließe. Aber schon 1869 stellte außer J. Wislicenus auch Blomstrand[3]) die Notwendigkeit dieser Forderung ausdrücklich fest.

Der Hauptstrom der Entwickelung schob diese Annahmen einstweilen zur Seite und förderte die eminente Fülle dankbarer Aufgaben, besonders das Benzolproblem, die sich beim Ausbau der Kekuléschen Theorie aufwarfen. Aber schon im Jahre 1874 hatte das Problem der physikalischen Isomerie seinen Meister gefunden.

III.

Geschichte der Strukturchemie II.

Es war Jacobus Henricus van 't Hoff, der damals durch sein Eingreifen diese Lücke nicht nur in vollkommener Weise ausfüllte, sondern auch auf Grund thermodynamischer Betrachtungen Gesichtspunkte erörterte, die erst neuerdings eingehendere Würdigung fanden. In Bonn hatte er aus des Meisters Munde die Kekulésche Theorie in ihren Vorzügen und Unvollkommenheiten kennen gelernt. In Paris scheint er mit den Arbeiten Pasteurs über die Weinsäuren eingehendere Bekanntschaft gemacht zu haben[4]). Besonders diesen beiden Quellen ist seine Theorie entsprungen.

„Die moderne chemische Theorie hat zwei schwache Punkte. Sie spricht sich weder über die relative Stellung, welche die Atome im Molekül einnehmen, noch über deren Bewegungsart aus.“ Mit diesen Worten beginnt die deutsche Übersetzung der van 't Hoffschen Broschüre „Die Lagerung der Atome im Raume“.

---

[1]) Liebigs Ann. 167, 343 (1873). — [2]) l. c. — [3]) l. c., S. 69. — [4]) E. Cohen, „Jac. Henr. van 't Hoff“, S. 12. Leipzig, Engelmann, 1899.

Gewissermaßen als eine Erweiterung und Fortsetzung der hier entwickelten Ideen kann das Werk „Ansichten über organische Chemie“[1]) gelten. In beiden Werken hat sich van 't Hoff über die erwähnten zwei schwachen Punkte ausgesprochen. Zunächst erlangte nur seine Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom Bedeutung in der organischen Chemie. Er begründete damals zuerst die Notwendigkeit der Annahme, die Kekulé bereits gemacht hatte, daß die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms gegen die Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet sind, dessen Zentrum vom Kohlenstoffatom selbst eingenommen wird. Kekulé hat bereits 1867 analoge Atommodelle empfohlen[2]). Setzt man eine solche tetraedrische Anordnung der Valenzen des Kohlenstoffatoms voraus, so entstanden bei Verbindungen von der Struktur der α-Oxypropionsäure, der Dioxybernsteinsäure usw. verschiedene Lagerungen der Atome im Raume, auf die man die gegenseitige Verschiedenheit der „physikalischen Isomeren“, wie Milchsäuren, Äpfelsäuren, Weinsäuren usw., zurückführen konnte. Nicht allzu rasch, aber dann in größter Üppigkeit entwickelte sich auf Grund der van 't Hoffschen Vorstellungen vom asymmetrischen Kohlenstoffatom die Stereochemie[3]), die hier nur so weit berücksichtigt werden kann, als sie unsere Theorien beeinflußt.

Im Jahre 1885 gelang es A. v. Baeyer, auf dem neuen Modell des Kohlenstoffatoms fußend, eine große Anzahl bisher unbegründeter Annahmen über die Konstitution organischer Verbindungen kausal zu begründen und Direktiven zu geben, die auf die weitere Forschung von fruchtbarstem Einflusse waren. Hier zeigte es sich so recht, wie wesentliche Fortschritte man mit dem tetraedrischen Kohlenstoffmodell machen konnte.

Im Benzol hatte Kekulé zuerst eine ringförmige Anordnung der Atome angenommen. Daran anknüpfend hatte man ähnliche Ringe in den Molekülen des Pyridins, Chinolins, Naphthalins, des Thiophens, Pyrrols, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexamethylens vorausgesetzt. Diese Annahmen, so einleuchtend sie die relative Beständigkeit jener Atomkomplexe erklärten, schlossen doch eine

---

[1]) Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1878. — [2]) Zeitschr. f. Chem., N. F., 3, 218. Nach freundlicher Privatmitteilung von R. Anschütz benutzte Kekulé solche Modelle in seinen Vorlesungen, als van 't Hoff 1872 bis 1873 bei ihm hörte. — [3]) Vgl. die Lehrbücher der Stereochemie von van 't Hoff, Hantzsch, Bischoff-Walden, A. Werner, E. Wedekind u. a.

Willkürlichkeit in sich. Man konnte keinen kausalen Grund für sie anführen und eine ganze Gruppe von Einwendungen gegen Kekulés Benzolformel richtete sich gegen die Annahme einer ringförmigen Anordnung der Atome.

A. v. Baeyer[1]) ging bei seinen Betrachtungen von einem Kugelmodell des Kohlenstoffs aus, in dem die vier Valenzen durch vier gleich lange Drähte dargestellt sind, deren Enden, miteinander verbunden, die Ecken eines regulären Tetraeders bilden würden. Dann schließt jede Valenz mit der anderen einen Winkel von 109° 28′ ein. Versucht man es, mehrere Kohlenstoffatome ohne Zwang, durch einfache Bindung, so aneinander zu ketten, daß die Schwerpunkte in einer Ebene liegen, so erhält man entweder eine Zickzacklinie oder eine mehr oder weniger ringförmige Gruppierung, wobei freilich ein Ring noch nicht gebildet zu werden braucht. Man sieht aber am Modell, daß sich ein Ring leicht bilden kann, wenn fünf Kohlenstoffatome vorhanden sind, denn dann berühren sich bei ringförmiger Lage eine Valenz des ersten und eine des fünften Kohlenstoffatoms. Versucht man es, einen Ring aus vier oder drei Kohlenstoffatomen herzustellen, so gelingt das nur, wenn man die Valenzen zusammenbiegt. Baeyer macht nun die Annahme, daß die Valenzkraft stets in ihrer Richtung wirkt, daß sie jeder Ablenkung einen Widerstand entgegensetzt und daß, wenn eine Ablenkung erfolgt ist, eine ähnliche Spannung im Molekül zurückbleibt, wie sie elastische Stäbe des Modells in entsprechender Lage zeigen würden. Dann ist es leicht einzusehen, warum ein Ring von fünf Kohlenstoffatomen sehr beständig ist, weshalb dagegen in einem solchen von vier und drei Atomen Spannungen vorhanden sein müssen, die die Beständigkeit der Moleküle herabmindern. Als Baeyer die Ablenkung je einer Valenz für eine Anzahl von Kohlenstoffringen unter der Voraussetzung berechnete, daß die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome in einer Ebene liegen, fand er folgende Zahlen:

Im	Trimethylenring	wird je eine Valenz um	24° 44′	nach innen abgelenkt,
„	Tetramethylenring	„ „ „ „ „	9° 44′	
„	Pentamethylenring	„ „ „ „ „	0° 44′	
„	Hexamethylenring	„ „ „ „ „	5° 16′	nach außen abgelenkt.
„	Heptamethylenring	„ „ „ „ „	9° 33′	

[1]) Ber. 18, 2278 (1885).

Danach müßte der Pentamethylenring entschieden der beständigste sein. Die Erfahrung bestätigt dies zwar nicht durchweg, aber vielfach und zeigt, daß der Pentamethylenring sich auch am leichtesten bildet. Es ergab sich indessen, daß die Hexamethylenringe sich zwar weniger leicht bilden als die des Pentamethylens, daß sie diesen an Beständigkeit aber nicht so nachstehen, wie es nach der Ablenkung zu erwarten wäre. Zieht man aber in Betracht, daß im Hexamethylenring die Schwerpunkte der Kohlenstoffatome nicht notwendig in einer Ebene zu liegen brauchen, so zeigt eine Betrachtung des Modells, daß sich auch sechs Kohlenstoffatome ohne Spannung zu einem Ringe vereinigen können. Damit ist die Beständigkeit des Hexamethylenringes erklärt.

Neuerdings mehren sich die Beispiele dafür, daß der Parallelismus zwischen der Leichtigkeit, mit der sich ein Ring bildet, und der Beständigkeit dieses Ringes nicht in dem Maße vorhanden ist, wie man ihn nach der Baeyerschen Theorie erwarten müßte. Harries und seine Schüler[1]) machten an den Ozoniden, d. h. den Additionsprodukten von Ozon an die doppelte Bindung des Cyclopentens $\begin{array}{l} CH-CH_2 \\ \| \qquad > CH_2 \\ CH-CH_2 \end{array}$, Cyclohexens $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CH_2 \\ \| \qquad | \\ CH \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array}$ und Cycloheptens $\begin{array}{c} CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ CH \quad CH_2 \\ \| \qquad | \\ \| \qquad CH_2 \\ \| \qquad | \\ CH \quad CH_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \end{array}$, Beobachtungen, die entgegengesetzt dem sind, was man nach der Spannungstheorie erwarten müßte. Die Ozonide dieser Körper spalten sich nämlich mit Wasser zu Oxydationsprodukten (Aldehyden, Säuren) mit offenem Ring. Man hätte nun erwarten können, daß das Ozonid des Cyclopentens sich am schwersten, das des Cycloheptens sich am leichtesten spaltet, und daß das des Cyclohexens in der Mitte steht. Aber gerade umgekehrt spaltet sich Cyclopentenozonid am leichtesten und die anderen in entsprechender Folge schwerer.

---

[1]) Liebigs Ann. 374, 303 (1910); vgl. auch H. u. C. Thieme, Ber. 39, 2849 (1906); H. u. L. Tank, Ber. 41, 1701 (1908); ferner H. Berger, „Zur Kenntnis des 1-Methylcyclopentanon-3 und 1-Methylcyclopenten-2". Inaug.-Diss. Kiel 1914; s. dort S. 13 auch den Erklärungsversuch für die Erscheinung.

Analoges fand J. v. Braun[1]) bei heterozyklischen Verbindungen. Von den Ringen des

CH_2 — CH_2 — H_2C — CH_2

CH_2 — H_2C CH_2 — H_2C CH_2 und H_2C CH_2

N H — N H — N H

Tetrahydrochinolins, Piperidins und Pyrrolidins

bildet sich der des Pyrrolidins am leichtesten. Im Sinne der Baeyerschen Theorie mußte man darum erwarten, daß er am schwersten aufgespalten würde. Nun hat J. v. Braun zu der A. W. v. Hofmannschen Methode der erschöpfenden Alkylierung eine allgemein anwendbare Methode gefunden, um solche Ringe aufzuspalten[2]). Als er nun die Aufspaltung obiger und anderer Ringe prüfte, fand er, daß der Pyrrolidinring sich außerordentlich viel leichter öffnen läßt als der Piperidinring, und dieser wieder etwas leichter als der Tetrahydrochinolinring. J. v. Braun bestimmte dann die Reihenfolge der Festigkeit einiger Ringbasen, sowohl der Hofmannschen Aufspaltung als auch dem Bromcyan gegenüber, und fand die weitgehendste Übereinstimmung zwischen beiden Reihen mit dieser Folge:

Tetrahydrochinolin | Pyrrolidin | Piperidin | Tetrahydrochinolin,

wobei die Festigkeit des Ringes von links nach rechts zunimmt. Nach zwei völlig voneinander verschiedenen Reaktionen ergab sich also die gleiche Gesetzmäßigkeit, die sich, wie oben ausgeführt, mit der Spannungstheorie nicht erklären läßt. Sie muß eine in der Natur der Ringsysteme wurzelnde Ursache haben, die wir noch nicht kennen.

Ebenso fand H. Staudinger[3]), daß auch bei heterozyklischen Ringen, wie sie sich aus Ketenen $R_2C{=}C{=}O$ und Körpern mit Doppelbindungen von $=C=N-$ durch Addition bilden, „die Zersetzlichkeit eines Ringes nicht nur von seiner Gliederzahl abhängt,

---

[1]) Chem.-Ztg. 1911, S. 374; Ber. **44**, 1253. — [2]) Siehe Ber. **33**, **35**, **36**, **37**, **38**, **39**, **40**, **41**, **42**, bes. **49**, 2630 (1916) und „Über die Entalkylierung und Aufspaltung organischer Basen mit Hilfe von Bromcyan und Halogenphosphor“ Wallach-Festschrift, S. 313 ff. — [3]) H. Staudinger, „Die Ketene“, S. 59. Stuttgart, Enke, 1912.

sondern auch ganz wesentlich durch seine Zusammensetzung bedingt ist. So sind z. B. einige β-Laktame (=C<CO, C= >NH) so beständig, daß sie den γ- und δ-Laktamen

```
 =C—CO                ║
  |    >NH,         ,C—CO
 =C—C=          =C<       >NH
                    `C—C=
                     ║
```

nicht nachstehen.“

So ergab sich aber damals das, was zuerst eine immerhin bedenkliche und viel angefochtene Hypothese war, als eine logische Folgerung aus den Annahmen über die Natur des Kohlenstoffs, und im Jahre 1885 konnte A. v. Baeyer in sieben Sätzen alles zusammenfassen, was damals von der Mehrheit der Chemiker über die Eigenart des Kohlenstoffatoms angenommen wurde [1]):

„1. Das Kohlenstoffatom ist in der Regel vierwertig.

2. Die vier Valenzen sind untereinander gleichwertig. Beweis: Es gibt nur ein Monosubstitutionsprodukt des Methans.

3. Die vier Valenzen sind im Raume gleichmäßig verteilt und entsprechen den Ecken eines in eine Kugel einbeschriebenen regelmäßigen Tetraeders.

4. Die mit den vier Valenzen verbundenen Atome oder Gruppen können nicht ohne weiteres ihre Plätze untereinander austauschen. Beweis: Es gibt zwei Tetrasubstitutionsprodukte a, b, c, d des Methans. Le Bel-van 't Hoffsches Gesetz.

5. Die Kohlenstoffatome können sich untereinander entweder mit ein, zwei oder drei Valenzen verbinden.

6. Diese Verbindungen bilden entweder offene oder ringartig geschlossene Ketten [2]).

Diesen fast allgemein angenommenen Sätzen möchte ich noch folgenden anreihen:

7. Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ machen.

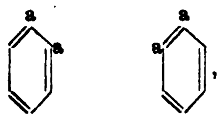
---

1) Ber. 18, 2278 (1885). — 2) Außer mit N, S usw. können nach neueren Untersuchungen auch P, As, Sb, Bi, Si und Pb mit Kohlenstoffatomen zu wahren heterozyklischen Ringen zusammentreten; vgl. G. Grüttner und E. Krause, Ber. 49, 2666 (1916).

Die Richtung dieser Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat."

Auf Grund dieser Sätze unterwarf Baeyer die bedeutendste Streitfrage der organischen Chemie einem erneuten kritisch-experimentellen Studium, nämlich die Frage nach der Konstitution des Benzols. Bisher hatte man in der Hauptsache Stellungsfragen und Spaltungsprodukte beim Benzol und seinen Derivaten diskutiert und untersucht, ohne aber eine entscheidende Auswahl zwischen einer Anzahl ziemlich gleich wahrscheinlicher Formeln treffen zu können. Baeyer studierte nun den schrittweisen Übergang von Körpern der Fettreihe zu Benzolderivaten und den umgekehrten Prozeß. Diese klassischen Arbeiten sind die Wiege der neueren Theorien in der organischen Chemie geworden.

Von all den aufgestellten, mit Eifer und Geschick verteidigten Benzolformeln wurde die Kekulésche damals von den Chemikern am meisten benutzt. Zwar konnte man bei sechs abwechselnd durch einfache und doppelte Bindung ringförmig vereinigten Kohlenstoffatomen theoretisch zwei Orthosubstitutionsprodukte voraussehen, nämlich:



die nie gefunden wurden. Indessen ließ man in der Zeit der Blüte der kinetischen Gastheorie Kekulés Oszillationshypothese[1]), die diese Schwierigkeit umging, gern gelten.

Durch seine in obiger Formel vorausgesetzten drei doppelten Bindungen ließ sich beim Benzol in erhöhtem Maße ein ungesättigter Charakter erwarten. Es hätte besonders starke Neigung zur Addition von Wasserstoff, Halogenwasserstoff, Halogen usw. und besonders große Unbeständigkeit gegen Permanganat zeigen müssen. Formell genügt auch das Benzol und seine Derivate der ersten Forderung, und eine der ersten und wichtigsten Feststellungen Baeyers war der Nachweis, daß Hexahydrobenzol und Hexamethylen identisch sind. Aber Baeyer konstatierte einen höchst wichtigen graduellen Unterschied der Benzolderivate

[1]) Liebigs Ann. 162, 86 (1872).

den Fettkörpern gegenüber in der Aufnahmefähigkeit von Wasserstoff usw.

Während die weitaus meisten ungesättigten Verbindungen der Fettreihe Wasserstoff, Halogen usw. leicht, schon bei Zimmertemperatur, oft unter heftiger Reaktion, addieren, bedarf der gleiche Prozeß in der Benzolreihe langer Einwirkung in der Wärme oder im Sonnenlicht.

Der zweiten Forderung (Unbeständigkeit gegen Permanganat) kommen diejenigen seiner Derivate, welche keine leicht oxydierbaren Seitenketten haben, entweder gar nicht oder nur höchst unvollkommen nach. Ungesättigte Verbindungen der Fettreihe werden von Permanganat schon in der Kälte sofort oxydiert, auf Benzol und z. B. seine Carbonsäuren wirkt dies Reagens in der Kälte so gut wie gar nicht ein. Kurz, die doppelte Bindung zeigt in der Fettreihe[1]) und im Benzolkern ein graduell durchaus verschiedenes Verhalten den typischen Reaktionen der Äthylenbindung gegenüber, und diesen Unterschied studierte Baeyer zunächst besonders eingehend bei den Phthalsäuren und ihren Reduktionsprodukten. Er lagerte z. B. an die Phthalsäure zuerst zwei, dann vier, zuletzt sechs Wasserstoffatome an und erhielt so, neben anderen, die Verbindungen:

COOH H H H H COOH	COOH H H H H_2 HOOC H	COOH H_2 H H_2 H_2 HOOC H	H COOH H_2 H_2 H_2 H_2 H COOH
Terephthalsäure	Δ^{15}-Dihydroterephthalsäure	Δ^{1}-Tetrahydroterephthalsäure	Hexahydroterephthalsäure

Die Terephthalsäure ist, trotz ihrer drei doppelten Bindungen, gegen Permanganat sehr beständig und addiert auch Halogen nur sehr schwer. Dies Verhalten ändert sich mit einem Schlage bei den Dihydro- und Tetrahydroterephthalsäuren. Die Dihydroverbindungen addieren leicht vier, die Tetrahydroverbindungen leicht zwei Atome Brom, und beide sind so unbeständig gegen Permanganat, daß man glaubt, Verbindungen der Fettreihe vor sich zu haben.

---

[1]) In den allermeisten Fällen.

Als nun Baeyer die umgekehrte Reaktion vornahm und die Hydroterephthalsäuren wieder zu Phthalsäure oxydierte, beobachtete er das analoge Verhalten: der ungesättigte Charakter der Hydrokörper war beim Benzolderivat wieder verloren gegangen. Verschwunden war die bei den Hydroverbindungen bestehende leichte Additionsfähigkeit für Halogene, verschwunden die Unbeständigkeit gegen Permanganat, kurz alle Eigenschaften der Verbindungen, denen man den Namen „ungesättigt" beilegt. Beim Übergang der Tetrahydro- in die Dihydroverbindungen, also von Körpern mit einer zu solchen mit zwei doppelten Bindungen, hatte fast immer eine entsprechende Zunahme des ungesättigten Charakters stattgefunden; nach der Bildung dreier Bindungen im Ring erfolgte mit einem Male statt weiterer Zunahme ein solcher Rückgang der ungesättigten Eigenschaften, daß man wieder glauben mußte, einen gesättigten Körper vor sich zu haben. Hatten sich beim sukzessiven reziproken Übergang von Tetrahydro- in Dihydrobenzolderivate die Eigenschaften allmählich und stufenweise geändert, so trat beim Übergang in das eigentliche Benzolderivat eine plötzliche und unvermittelte, eine sprungweise Änderung der Eigenschaften ein.

Alle diese Beobachtungen machte Baeyer auf rein chemisch-experimentellem Wege. In ganz anderer Weise kam Stohmann zum gleichen Resultat.

Um diese Untersuchungen verständlich zu machen, müssen wir etwas weiter ausholen[1]).

Man nimmt bekanntlich an, daß in jedem irgendwie existenzfähigen Molekül eine gewisse Menge von Energie aufgespeichert ist. Bei Molekülen gleicher Art und Konstitution ist diese Energiemenge stets die gleiche. Das gilt ebenso für die Moleküle heterogener wie für die homogener Elemente. Moleküle repräsentieren somit eine gewisse Menge von Energie, welche in irgendeiner Form und in bestimmter Quantität (als Wärme, Elektrizität usw.) in Erscheinung treten kann, wenn die Moleküle in ihre Atome zerfallen. Ein solcher Zerfall von Molekülen findet z. B. bei chemischen Reaktionen statt.

---

[1]) Die folgenden Ansichten sind inzwischen weiter entwickelt und modifiziert worden. Vgl. später v. Weinberg, Ber. 52, 1501 (1919); K. Fajans, ebenda 53, 643 (1920); v. Steiger, ebenda, S. 666 (1920).

Nehmen wir an, daß die Moleküle A und B so miteinander reagieren, daß die Moleküle C und D gebildet werden, so haben wir die Gleichung:

$$A + B = C + D.$$

Diese Gleichung sagt uns in bezug auf die Energie nichts Bestimmtes und nur Unvollkommenes aus. Wir wissen vor allem nicht, ob die beim Zerfall der Moleküle A und B frei werdende Energie ganz oder zum Teil in die Verbindungen C und D wieder eingeht. Abgesehen von dem Fall, wo die Energie von $A + B$ gleich der von $C + D$ ist, ist es möglich, daß $A + B$ mehr oder weniger Energie einschließen als $C + D$. Ist der Energieinhalt von $A + B$ größer als der von $C + D$, so muß bei der chemischen Umsetzung Energie frei werden. Für den Fall, daß sie sich ganz in Wärme umsetzt, ist der rechten Seite obiger Gleichung noch ein Glied zuzufügen, das die bei der Reaktion frei werdende Wärme abgibt. Solche Reaktionen heißen bekanntlich „exothermische". Wenn aber $A + B$ weniger Energie enthalten als $C + D$, so muß zur Verwirklichung obiger Reaktion noch Energie von außen zugeführt werden. In solchen Fällen wird oft der Umgebung Wärme entzogen, die dann als chemische Energie in $C + D$ übergeht. Dann kühlt sich die Reaktionsmasse entsprechend ab und man bezeichnet den Verlauf als „endothermische" Reaktion.

In der Fettreihe ist nun die Addition von Wasserstoff an eine doppelte Bindung stets eine exothermische Reaktion, wie unter anderen folgende Beispiele beweisen:

$$\underset{\text{Äthylen}}{C_2H_4} + H_2 = \underset{\text{Äthan}}{C_2H_6} + 31{,}9\text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{Propylen}}{C_3H_6} + H_2 = \underset{\text{Propan}}{C_3H_8} + 32{,}5\text{ Cal.}$$

$$\underset{\text{Fumarsäure}}{C_4H_4O_4} + H_2 = \underset{\text{Bernsteinsäure}}{C_4H_6O_4} + 32{,}5\text{ Cal.}$$

Man sieht zugleich, daß bei der Reduktion einer doppelten Bindung der Fettreihe stets annähernd die gleiche Wärmemenge frei wird.

Stohmann[1]) ermittelte nun die thermischen Werte beim Übergang der Benzolkerne in ihre Dihydro-, Tetrahydro- usw.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **41**, 13—14, 538 (1890); **45**, 475 (1892); **48**, 447 (1893).

Derivate und fand z. B. bei der Terephthalsäure folgende Zahlen:

$$C_8H_6O_4 + H_2 = C_8H_8O_4 - 2{,}8 \text{ Cal.}$$

Terephthalsäure — Δ^{15}-Dihydroterephthalsäure

$$C_8H_8O_4 + H_2 = C_8H_{10}O_4 + 28{,}9 \text{ Cal.}$$

Δ^{15}-Dihydroterephthalsäure — Δ^{1}-Tetrahydroterephthalsäure

$$C_8H_{10}O_4 + H_2 = C_8H_{12}O_4 + 23{,}2 \text{ Cal.}$$

Δ^{1}-Tetrahydroterephthalsäure — Hexahydroterephthalsäure

Man sieht sofort, daß in der ersten Phase der Hydrierung, beim Übergange der Terephthalsäure in ihr Dihydroderivat, das oben angedeutete Gesetz versagt. Es wird nicht nur keine Wärme frei, sondern sogar noch etwas gebunden. Dagegen tritt bei der zweiten und dritten Phase der Hydrierung wieder freie Wärme auf. Diese merkwürdigen thermischen Verhältnisse bei der Hydrierung von Benzolderivaten fand man ganz allgemein und insbesondere auch beim Benzol selbst:

$$C_6H_6 + H_2 = C_6H_8 + 0{,}8 \text{ Cal.}$$

Benzol — Dihydrobenzol

$$C_6H_8 + H_2 = C_6H_{10} + 25 \text{ Cal.}$$

Dihydrobenzol — Tetrahydrobenzol

$$C_6H_{10} + H_2 = C_6H_{12} + 27{,}8 \text{ Cal.}$$

Tetrahydrobenzol — Hexahydrobenzol

$$C_6H_{12} + H_2 = C_6H_{14} + 11 \text{ Cal.}$$

Hexahydrobenzol — Hexan

In den Körpern mit Benzolkernen ist der thermische Wert des Vorganges der Hydrierung im **ersten Stadium** ein wesentlich andersartiger als im zweiten und dritten Stadium, und zwar steht er in den beiden letzten Stadien durchaus im Einklange mit den bei der Hydrierung gewöhnlicher Doppelbindungen in der Fettreihe beobachteten Werten [1]).

Wenn also ein Benzolkern in sein Dihydroderivat verwandelt wird, muß zuerst ein Widerstand überwunden werden, der die sonst bei der Anlagerung von Wasserstoff an eine doppelte Bindung frei werdende Energie aufbraucht. Ist dieser Widerstand überwunden, dann folgt die weitere Anlagerung gesetzmäßig. Die sprungweise Änderung der Eigenschaften bei der Bildung und der

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **43**, 21 (1891).

Zerstörung von Benzolderivaten war somit auf physikalischem wie auf rein chemischem Wege sichergestellt [1]). Es können also im Benzolkern nicht drei gleichwertige Doppelbindungen vorhanden sein, wie es Kekulés Formel annimmt. Daher kann diese nicht der richtige Ausdruck für die Konstitution des Benzolkerns sein.

Um diesen Tatsachen gerecht zu werden, nahm Baeyer eine Formel wieder auf, die H. Armstrong [2]) bereits aufgestellt hatte und die folgendermaßen aussieht:

Man nannte sie die „zentrische" Benzolformel.

Bei ihr wird angenommen, daß sich die sechs Valenzen, die in der Kekuléschen Formel zu drei doppelten Bindungen vereinigt sind, in einem besonderen Zustande der Absättigung befinden. Nur sechs Valenzen sollen, infolge ihrer symmetrischen Lage, diese gegenseitige Absättigung (Paralysierung) bewirken können und gewissermaßen einen Gleichgewichtszustand der Sättigung bilden. Werden diesem System auch nur zwei Valenzen, z. B. durch Anlagerung von Wasserstoff, entzogen, so ist das Gleichgewicht gestört und der Zustand der Paralysierung aufgehoben. Die übrigen vier Valenzen, nicht mehr imstande, ein gesättigtes System zu bilden, vereinigen sich jetzt zu normalen doppelten Bindungen, die das bekannte ungesättigte Verhalten zeigen. Im Lichte dieser Hypothese ließ sich das gegensätzliche Verhalten der Benzolderivate und ihrer Hydrierungsprodukte leicht überblicken.

So hatten die Untersuchungen Baeyers mit einem Male ein ganz neues Charakteristikum für die Benzolderivate ergeben. „Nicht die Ringform des Kohlenstoffsystems, auch nicht die Gruppierungen der Kohlenstoffverbindungen, sondern ein besonderer Zustand von sechs Valenzen bedingt die aromatische Eigentümlichkeit [3])." Dieser besondere Zustand von sechs Valenzen wurde in der Folge auch der „potentielle" Zustand genannt.

---

[1]) Vgl. die neueren Bestimmungen von W. A. Roth, die diese Befunde qualitativ bestätigen, quantitativ aber etwas abweichende Werte liefern; s. Liebigs Ann. 407, 145 (1915). — [2]) Journ. of the chem. Soc. 51, 264 (1887). — [3]) Liebigs Ann. 257, 47—48 (1890).

Bald übertrug man diese Hypothese auch auf andere Verbindungen. Bamberger[1]) entdeckte 1890, daß das aus zwei Benzolkernen zusammengesetzte Naphthalin Reduktionsmitteln gegenüber eine etwas größere Reaktionsfähigkeit besitzt als das Benzol. Es addiert mit viel größerer Leichtigkeit als andere Benzolderivate zwei und vier Atome Wasserstoff; damit ist aber auch eine Grenze erreicht. Der Aufnahme von sechs weiteren Wasserstoffatomen setzt das Naphthalin einen ungleich größeren Widerstand entgegen als der Addition jener ersten vier, so daß man erst in der zweiten Reduktionsphase glaubt, ein Benzolderivat vor sich zu haben. Dies Verhalten war mit der Formel von Erlenmeyer und Graebe:

H H
H H
H H
H H

nicht zu erklären. Daher übertrug Bamberger die Baeyersche Hypothese von dem potentiellen Zustand der Valenzen auf das Naphthalin und erteilte ihm folgende Formel:

In ihr befinden sich in zwei Ringen je sechs Valenzen in einem potentiellen Zustande, der ähnlich zu denken ist wie in der zentrischen Formel des Benzols. Werden nun bei der Reduktion z. B. zwei Atome Wasserstoff aufgenommen, so muß ein potentielles System unter Bildung doppelter Bindung zerfallen. Das zweite potentielle System kann aber als echtes Benzolsystem weiter bestehen. Wir sehen aus den Formeln, die die Aufnahme von zwei und vier Wasserstoffatomen — im Sinne Bambergers — verbildlichen, warum nun eine Grenze in der Leichtigkeit der Reduktion eintritt:

H, H, H, H $+ H_2 \rightarrow$ H_2, H_2 $+ H_2 \rightarrow$ H_2, H_2, H_2, H_2

[1]) Liebigs Ann. 257, 1 ff.

Wir sind wieder an einem potentiellen Valenzsystem, einem Benzolkern, angelangt, dessen Zerstörung viel mehr Energie erfordert, als doppelte Bindungen.

Analoge zentrische Formeln erteilte Bamberger dem Chinolin, Anthracen und Phenanthren.

Inzwischen waren die schönen Arbeiten von Ciamician und Angeli über Pyrrol bekannt geworden. Obwohl dieser Körper:

```
HC===CH
 ‖    ‖
HC    CH
  \  /
   NH
```

eine Imidogruppe enthält, zeigte er keinen basischen, sondern einen schwach sauren Charakter und gleicht in seinem chemischen Verhalten dem Phenol. Verwandelt man ihn aber durch Anlagerung von zwei und vier Wasserstoffatomen in Dihydro- und Tetrahydropyrrol, so ist der saure Charakter in diesen Verbindungen mit einem Male völlig verschwunden, und eine auffallend starke Basizität ist an seine Stelle getreten.

In der Reaktionsfolge:

```
      I.                 II.                 III.
HC====CH           HC====CH₂           H₂C----CH₂
 ‖     ‖     →      ‖     |       →     |      |
HC     CH          HC     CH₂          H₂C     CH₂
  \   /              \   /               \   /
    N                  N                   N
    H                  H                   H
schwache Säure               starke Basen
```

findet von Phase I zu II wieder eine sprungweise, abnormale, von Phase II zu III eine allmähliche und normale Änderung der Eigenschaften statt und dennoch beruht sowohl der Übergang von I zu II wie der von II zu III auf einer Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an zwei Kohlenstoffatome.

Um diese Abnormität zu erklären, nahm Bamberger an, daß der Stickstoff im Pyrrol fünfwertig, in seinen Hydrierungsprodukten aber nur dreiwertig fungiert, und daß im Pyrrol ein ähnliches potentielles System von sechs Valenzen vorhanden ist wie im Benzol. Jedes der vier Kohlenstoffatome gibt eine, der

Stickstoff zwei Valenzen zu einem zentrischen Ganzen her und so entsteht das folgende Formelbild für Pyrrol:

HC CH

HC CH

N

H

Da dies potentielle System nur durch sechs disponible Valenzen bestehen kann, so muß es bei der Anlagerung von zwei Wasserstoffatomen an das Pyrrol zerfallen. Aus diesem Grunde erfährt beim Übergang der Phase I in II die Konstitution des Pyrrolmoleküls eine tiefgreifende Änderung:

HC CH + H_2 → HC CH_2

HC CH HC CH_2.

NH NH

Der Stickstoff ist aus dem fünf- in den dreiwertigen Zustand übergegangen, eine reaktionsfähige Doppelbindung hat sich gebildet, und damit ist eine sprungweise Änderung der Eigenschaften bei der Hydrierung erklärt.

Analoge Formeln wurden bald darauf für Indol, Thiophen, Furan und andere Verbindungen aufgestellt. Indessen gelang es nicht, dieser Theorie bleibende Bedeutung zu verschaffen. Nach Kritiken von Ciamician und Zanetti[1]), Marckwald[2]) u. a. ward sie bald verlassen. Die Wichtigkeit der Tatsachen freilich blieb bestehen und drängte, die zerbrochene Form durch eine neue, passendere zu ersetzen.

Kurz zusammengefaßt hatte das Studium aller dieser Verbindungen folgendes ergeben: *Die Benzolderivate und verwandte Verbindungen sind zwar ungesättigt, indessen tritt der ungesättigte Charakter bei ihnen nicht so entschieden hervor wie bei den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe. Es existiert ein gradueller Unterschied, den unsere Formeln nicht auszudrücken vermögen, und es existiert ein Zusammenhang zwischen mehreren aufeinanderfolgenden mehrfachen Bindungen.*

---

[1]) Ber. **24**, 2122 (1891); **26**, 1711 (1893). — [2]) Liebigs Ann. **274**, 331 ff.; **279**, 1 (1894).

Indem man die Verhältnisse unter diesem Gesichtswinkel zu betrachten begann, fiel der Blick auch schärfer als früher auf Untersuchungen, die einen Einfluß der mehrfachen Bindungen auf Molekularvolumen, elektrische Leitfähigkeit, besonders aber auf Molekularrefraktion und -dispersion ergeben hatten und die wir noch besprechen werden. Spätere Untersuchungen wiesen diesen Einfluß auch bei anderen physikalisch-chemischen Gebieten, wie Dielektrizitätskonstante, Absorptionsspektrum und andere Eigenschaften organischer Verbindungen nach. 1897 zeigte dann F. Henrich, daß die Reaktionen, welche man früher durch die sogenannte „negative“ Natur gewisser Atomgruppen erklärte, durch deren ungesättigten Charakter bedingt sind, und wir werden sehen, wie bei den tautomeren und anderen molekularen Umlagerungen stets ungesättigte Gruppen in Kombination mit anderen den reagierenden Typus bei jenen Reaktionen ausmachen. Ja, auch die modernsten Spekulationen über den Zusammenhang zwischen Farbe und chemischer Konstitution, über Fluoreszenz usw. basieren auf den Eigenschaften ungesättigter Verbindungen. Diese ungesättigten Körper sind es, die immer neue Probleme aufwerfen, und ihr Studium in chemischer und physikalischer Richtung hat uns über starre und formale Anschauungen der früheren Zeit hinweggeholfen. Der Fortschritt der neueren Zeit liegt in der Erkenntnis, daß die Affinität nicht ausschließlich in scharf getrennten Einzelteilen (Valenzen) wirkt. Bei den verschiedenartigen Bindungen bleiben vielmehr größere oder kleinere Restbeträge von Affinität übrig, die ihrerseits besondere Eigenschaften und Verbindungsfähigkeiten bedingen.

Sehen wir zu, wie sich diese Erkenntnis Bahn brach.

IV.

J. Thieles Hypothese von den Partialvalenzen.

Wie bereits mitgeteilt, bürgerte sich seit der Mitte des letzten Jahrhunderts die Vorstellung ein, daß das Bestreben der Atome, sich aneinanderzulagern (das ist die chemische Verwandtschaft), durch anziehende Valenzkräfte an diesen Atomen verursacht werde. Wo freie Valenzen waren, da mußte auch chemische Verwandtschaft auftreten. Umgekehrt hätte man schließen müssen,

daß überall da, wo chemische Verwandtschaft, also Reaktionsfähigkeit ist, sich auch freie Valenzen vorfinden. Dies vice versa war aber gerade von den organischen Chemikern wenig berücksichtigt worden, wohl hauptsächlich wegen der Konstitutionsformeln, die man allmählich allgemein den ungesättigten Verbindungen zuerteilte. Zwar hatte Kekulé anfangs freie Valenzen (Lücken in den Formelbildern S. 17) in diesen Körpern angenommen. Als man aber beobachtete, daß freie Valenzen immer paarweise auftreten und daß bei allen Versuchen, z. B. Methylen $CH_2=$ darzustellen, Äthylen C_2H_4 resultierte, da nahm man an, daß die bei der Bildung ungesättigter Verbindungen auftretenden freien Valenzen sich untereinander sättigen und doppelte und dreifache Bindungen bilden. Indem man aber mehrfache Bindungen annahm und schrieb, entstanden Formelbilder, die äußerlich das Gegenteil von dem widerspiegelten, was sie zum Ausdruck bringen sollten.

In den Formeln:

$$\underset{\text{I}}{H_3C{-}CH_3},\qquad \underset{\text{II}}{H_2C{=}CH_2},\qquad \underset{\text{III}}{HC{\equiv}CH}$$

vermutet ein unbefangenes Auge den stärksten Zusammenhalt der Atome in III, den schwächsten in I, während gerade das Umgekehrte der Fall ist. Auf Grund der van 't Hoffschen Hypothese von den räumlich gerichteten Valenzen des Kohlenstoffs gab zuerst A. v. Baeyer[1]) eine kausale Erklärung für den wahren Sachverhalt durch seine Spannungstheorie. Dazu gesellten sich Erklärungsversuche von Wunderlich[2]), Viktor Meyer und P. Jacobson[3]) u. a., und so gelang es auf Grund der oben mitgeteilten Eigenschaften des Kohlenstoffatoms, den gradweise geringeren Zusammenhalt doppelt und dreifach gebundener Kohlenstoffatome gegenüber den einfach gebundenen in plausibler Weise zu erklären.

Da wies im Jahre 1899 Johannes Thiele[4]) darauf hin, daß man auf Grund obiger Theorien das Verhalten von Körpern mit einer doppelten Bindung zur Not erklären könne, daß sie aber schon im Stiche lassen, wenn man den Eigenschaften der

---

[1]) Ber. 18, 2277 (1885). — [2]) Konfiguration organischer Moleküle, Würzburg 1886. — [3]) Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I. — [4]) Liebigs Ann. 306, 87 (1899).

Verbindungen mit zwei benachbarten doppelten Bindungen gerecht werden will.

In einer Reihe von Arbeiten über die Konstitution der Piperinsäure und ihrer Umwandlungsprodukte hatte R. Fittig[1]) mit seinen Schülern festgestellt, daß die Piperinsäure:

$$C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2 \quad \searrow \underset{4}{C}H{=}\underset{3}{C}H{-}\underset{2}{C}H{=}\underset{1}{C}H.COOH$$

als normales Reduktionsprodukt stets die Säure:

$$C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2 \quad \searrow CH_2.CH{=}CH{-}CH_2{-}COOH$$

α-Hydropiperinsäure

liefert, daß die Reduktion somit stets zuerst an den Atomen 1 und 4 einsetzt, nicht aber an 1, 2 oder 3, 4. Erst durch Einwirkung von Natronlauge geht obige Dihydrosäure in die isomere *β*-Hydropiperinsäure:

$$C_6H_3{<}{}^{O}_{O}{>}CH_2 \quad \searrow CH_2.CH_2.CH{=}CH.COOH$$

über.

Unabhängig von Fittig fand Baeyer[2]) einen analogen Reduktionsverlauf bei der Terephthalsäure. Als er zwei Atome Wasserstoff an die $\Delta^{1,3}$-Dihydroterephthalsäure:

COOH
H₂ (1) =H (2)
H₂ (4) =H (3)
COOH

anlagerte, addierten diese sich nicht an die Kohlenstoffatome 1 und 2 oder 3 und 4, sondern sie besetzten die Kohlenstoffatome 1 und 4, während zwischen 2 und 3 eine neue doppelte Bindung entstand.

---

[1]) Liebigs Ann. **152**, 47; **172**, 158; **216**, 171; **227**, 46 (1888). — [2]) Ebenda **251**, 271 (1889).

In klarer Erkenntnis der Wichtigkeit dieser Reaktion für die Chemie des Benzolkerns studierte Baeyer in Gemeinschaft mit Rupe[1]) die Additionsfähigkeit der Atomgruppierung:

-CH=CH-CH=CH-

in der Muconsäure:

COOH-CH=CH-CH=CH-COOH.
1 2 3 4

Auch hier nahmen zwei sich addierende Atome Wasserstoff oder Halogen stets die Stellen 1 und 4 und nicht 1 und 2 oder 3 und 4 ein. Diesen von Fittig, Baeyer und Rupe studierten Fällen fügte Thiele noch andere bei, und es schien nach diesen Versuchen ein allgemeines Gesetz zu sein, daß bei zwei benachbarten Kohlenstoffdoppelbindungen die Addition stets an den beiden Enden des ungesättigten Systems einsetzt.

Um diese Tatsachen auf Grund der bisherigen Annahmen über die chemische Natur des Kohlenstoffatoms zu erklären, schuf J. Thiele die Theorie von den Partialvalenzen, die von großem Einfluß auf die neueste Entwickelung der Valenzlehre war[2]).

Wenn ein Körper mit einer Kohlenstoffdoppelbindung, z. B. Äthylen, mit einem Halogen in Berührung gebracht wird, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhafte Reaktion ein und es verbinden sich zwei Atome Halogen mit den beiden Kohlenstoffatomen, die wir uns durch doppelte Bindung vereinigt denken. Diese Kohlenstoffatome sind also sehr reaktionsfähig und darum müssen sie, nach Thieles Ansicht, freie Valenzen enthalten, freilich Valenzen besonderer Art. Thiele nimmt nicht etwa an, daß da, wo bisher eine doppelte Bindung geschrieben wurde, jetzt einfache Bindung herrscht und einfach zwei Valenzen frei bleiben. Er denkt sich vielmehr z. B. das Äthylen wie bisher so zustande kommend, daß sich vier Valenzen zu einer doppelten Bindung vereinigen. Bei dieser Vereinigung wird aber nicht alle Affinitätskraft der vier Valenzen gegenseitig abgesättigt, sondern nur ein Teil. Dadurch bleibt von jedem Kohlenstoffatom ein Bruchteil von Affinitätskraft übrig, welchem Thiele den Namen „Partialvalenz" beilegt. Um die Partialvalenzen auch bildlich in die Formeln einzuführen, schreibt er

---

[1]) Liebigs Ann. 256, 1 (1890). — [2]) Ebenda 306, 87 ff. (1899); 308, 333 (1899).

sie als eine punktierte Linie ········· zum Unterschied von dem ausgezogenen Strich, mit dem wir sonst eine Valenz bezeichnen.

Analoge Annahmen, wie für die Kohlenstoffatome, macht Thiele für alle Atome, die sich gegenseitig mehrfach binden können und schreibt ihre Formel z. B.:

$$\underset{\vdots\ \ \vdots}{C=C} \quad \underset{\vdots\ \ \vdots}{C=O} \quad \underset{\vdots\ \ \vdots}{C=N} \quad \underset{\vdots\ \ \vdots}{O=N} \quad \underset{\vdots\ \ \vdots}{N=N} \quad \text{usw.}$$

Natürlich haben die Partialvalenzen verschiedener Atome verschiedene Größe.

Zunächst ist nun aus den Formelbildern ohne weiteres ersichtlich, warum die ungesättigten Atomgruppen reaktionsfähig sind. Sie enthalten eben freie Valenzen. Aber es ergaben sich auf Grund obiger Annahmen auch ganz neue theoretische Gesichtspunkte, und wir wollen Thieles Theorie entwickeln, indem wir von einfachen zu komplizierteren Verhältnissen aufsteigen.

Eine doppelte Bindung.

Wie schon erwähnt, hatte man die ursprüngliche Annahme freier Valenzen in den ungesättigten Kohlenstoffverbindungen verlassen und mehrfache Bindungen angenommen. Ende der achtziger Jahre des vorigen Jahrhunderts begann dann Nef[1]) wieder für die Annahme freier Valenzen in gewissen ungesättigten Verbindungen einzutreten. Zu gleicher Zeit versuchte Armstrong[2]), die Ursache gewisser chemischer Reaktionen durch die Annahme sogenannter Residualaffinitäten zu erklären. Alle diese Theorien waren aber von der Thieles verschieden, der, wie erwähnt, annahm, daß in ungesättigten Verbindungen die Atome wirklich durch mehrfache Bindung vereinigt sind, daß aber an jedem mehrfach gebundenen Atom ein gewisser Affinitätsrest, eben die Partialvalenz, übrig bleibt. Thiele bringt damit eine in J. Thomsons thermochemischen Untersuchungen enthaltene Idee[3]) gleichsam bildlich zum Ausdruck. Dieser hatte seinerzeit unter gewissen Voraussetzungen berechnet, daß die Bildungswärme der

---

[1]) Liebigs Ann. **270**, 267 (1892); **280**, 291 (1894); **287**, 265; **298**, 202; **309**, 264. Siehe weiter J. U. Nef, On the Fundamental Conceptions Underlying the Chemistry of the Element Carbon. Journ. of the Americ. Chem. Soc. **26**, 1549 (1904). — [2]) Journ. of the Chem. Soc. **51**, 264 (1887). — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **1**, 369 (1887).

Äthylenbindung kleiner ist als die zweier einfachen Bindungen: „Es würde das bedeuten, daß bei der Bildung einer Äthylenbindung nicht alle Energie der beteiligten Kohlenstoffvalenzen verausgabt ist, d. h. daß an demselben noch ein Affinitätsrest, d. h. eine Partialaffinität vorhanden ist[1].“

An diesen Partialvalenzen greifen bei chemischen Reaktionen die einwirkenden Atome an, und es verläuft z. B. die Einwirkung von Brom auf Äthylen im Sinne der Thieleschen Theorie folgendermaßen: Zuerst bemächtigt sich das Brom der Partialvalenz und beansprucht dann die ganze Valenz, so daß die doppelte Bindung gelöst und eine einfache gebildet wird:

$$\underset{\mathrm{I}}{\begin{array}{l}H_2C\cdots\\ \;\;\,\|\\ H_2C\cdots\end{array}} + Br_2 \longrightarrow \underset{\mathrm{II}}{\begin{array}{l}H_2C\cdots Br\\ \;\;\,\|\\ H_2C\cdots Br\end{array}}{}^{2)} \longrightarrow \underset{\mathrm{III}}{\begin{array}{l}H_2CBr\\ \;\;\,|\\ H_2CBr\end{array}}$$

„Da nun die verschiedenen Elemente verschieden geneigt sind, sich untereinander zu verbinden, so wird ihre Natur auf die Möglichkeit und Art der Addition von großem Einfluß sein. Stickstoff hat wenig Neigung, sich mit Halogen zu verbinden, daher addiert N=N ebenfalls nur schwer Halogen. H verbindet

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 1, 369 (1887). — [2]) Vorzugsweise aus stereochemischen Gründen formuliert neuerdings S. Reich [Journ. f. prakt. Chem. 90, 177 (1914)] die Addition von Br_2 an die doppelte Kohlenstoffbindung folgendermaßen:

$$\underset{\mathrm{I}}{\begin{array}{l}H_2C\cdots\\ \;\;\,\|\\ H_2C\cdots\end{array}} + Br_2 = \underset{\mathrm{II}}{\begin{array}{l}H_2C\cdots\\ \;\;\,\|\\ H_2C\cdots Br_2\end{array}} = \underset{\mathrm{IIa}}{\begin{array}{l}\;\;\,|\\ H_2C\cdots\\ \;\;\,|\\ H_2C\cdots Br_2\\ \;\;\,|\end{array}} = \underset{\mathrm{III}}{\begin{array}{l}H_2CBr\\ \;\;\,|\\ H_2CBr\end{array}}$$

Zunächst lagert sich das zu addierende Brom molekular an den ungesättigten Körper an. Auf diese Anlagerung folgt (etwa wegen der Störung im Gleichgewicht der zwischen den Atomen wirkenden Affinitätskräfte) Öffnung der Doppelbindung, wobei IIa kein besonderes Zwischenprodukt zu sein braucht (vgl. Reddelien, Journ. f. prakt. Chem. 91, 219, Anm. 2). Sofort lagert sich das Brom an die frei gewordenen Valenzen an, die molekulare Verbindung wandelt sich in eine atomare um. — Wenn der Additionsvorgang bei der Einwirkung von z. B. Brom auf einen Körper mit doppelter Bindung wirklich nach einem dieser Schemata verliefe, so müßten Zwischenprodukte der Formel II gebildet werden. Da nun schon außerordentlich zahlreiche Additionsreaktionen bekannt geworden sind, so hätte man Zwischenprodukte der Formel II hier und da fassen müssen. Das ist aber in einwandfreier Weise nie gelungen [s. Liebigs Ann. 806, 105 (1911); 819, 129 (1902)].

sich leichter mit O als mit C, $-SO_3Na$ leichter mit C, also addiert sich Bisulfit an Ketone nach dem Schema:

$$\overset{O}{\underset{C}{\|}} + \overset{H}{\underset{SO_3Na}{|}} \rightarrow \overset{OH}{\underset{CSO_3Na}{|}}$$

und nicht

$$\overset{O}{\underset{C}{\|}} + \overset{SO_3Na}{\underset{H}{|}} \rightarrow \overset{OSO_3Na}{\underset{CH}{|}}\text{[1]}$$

Es liegt nun der Gedanke nahe, daß auch unter gewissen Umständen Verbindungen existenzfähig sind, in denen der Zusammenhang der Atome zum Teil durch Partialvalenzen aufrecht erhalten wird. Dazu würden Zwischenprodukte wie II (oben) gehören, dann könnten z. B. zwei Moleküle eines Äthylenderivats sich in folgender Weise vereinigen:

$$\begin{matrix} C\cdots \\ \| \\ C\cdots \end{matrix} + \begin{matrix} \cdots C \\ \| \\ \cdots C \end{matrix} = \begin{matrix} C\cdots C \\ \|\quad\ \| \\ C\cdots C \end{matrix}$$

Solche Verbindungen müßten ein gesättigteres Verhalten zeigen als das einfache Molekül, aber doch wieder leicht in ungesättigte Moleküle zerfallen. „Vielleicht liegen derartige Verbindungen im Metastyrol mit ähnlichen Polymerisationsprodukten gesättigten Charakters vor, entstanden durch Zusammentritt sehr vieler Moleküle nach obigem Schema[2]“ (l. c., S. 92).

Indessen wurden solche Zwischenprodukte nie mit Sicherheit festgestellt.

Mehrere doppelte Bindungen.

1. Zwei benachbarte doppelte Bindungen: E=E–E=E[3].

Wenn zwei Äthylenbindungen sich berühren:

$$CH{=}CH{-}CH{=}CH,$$

so haben wir nach Thieles Theorie zunächst vier Partialvalenzen an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen anzunehmen, also:

$$\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H.$$

---

[1]) Liebigs Ann. 306, 92 (1899). — [2]) Vgl. R. Willstätter, Ber. 41, 1464 (1908). — [3]) E = Element.

Man müßte nun erwarten, daß z. B. bei der Reduktion des Butadiens[1]):

$$\underset{\vdots}{C}H_2{=}\underset{\vdots}{C}H{-}\underset{\vdots}{C}H{=}\underset{\vdots}{C}H_2$$

der Angriff der Wasserstoffatome an allen vier Kohlenstoffatomen gleichzeitig erfolgt. Das ist aber in Wirklichkeit nicht der Fall. Es addieren sich nur zwei Atome Wasserstoff und diese nicht etwa an die Atome 1 und 2 oder 3 und 4, wie es nach obigem anzunehmen am nächsten liegend wäre, sondern an die Atome 1 und 4, so daß also symmetrisches Dimethyläthylen:

$$CH_3.CH{=}CH.CH_3$$

entsteht.

Ganz analog wie die Addition von Wasserstoff verläuft die von Brom. Auch hier werden die Addenten in 1-4-Stellung aufgenommen und es entsteht das Bromid:

$$BrCH_2.CH{=}CH.CH_2Br.$$

Um diesen merkwürdigen, in analogen Atomgruppierungen oft beobachteten Reduktions- und Bromierungsverlauf zu erklären, macht Thiele noch die zweite Annahme, daß sich in dem System:

$$\underset{\vdots}{\overset{1}{C}}H{=}\underset{\vdots}{\overset{2}{C}}H{-}\underset{\vdots}{\overset{3}{C}}H{=}\underset{\vdots}{\overset{4}{C}}H$$

die Partialvalenzen an 2 und 3 gegenseitig zu einer neuen Art von Doppelbindung absättigen, die er folgendermaßen schreibt:

$$\underset{\vdots}{\overset{1}{C}}H{=}\overset{2}{C}\underbrace{H{-}}\overset{3}{C}H{=}\underset{\vdots}{\overset{4}{C}}H.$$

Diese doppelte Bindung zwischen 2 und 3, die also aus der gegenseitigen Absättigung je zweier gewöhnlichen und je zweier Partialvalenzen besteht, nennt Thiele „inaktive“ Doppelbindung[2]). Das ganze System zweier benachbarter Doppelbindungen mit ausgeglichenen inneren Partialvalenzen erhielt den Namen „konjugiert“. Wir sehen, daß unter diesen Voraussetzungen sich freie Partialvalenzen nur an den Atomen 1 und 4 befinden, daß somit nur hier der Angriff erfolgen kann. Indem sich dann die doppelten Bindungen von 1 zu 2 und 3 zu 4 lösen und an 1 und 4 neue Atome antreten, werden an 2 und 3 solche Valenzbeträge frei, daß sich zwischen 2 und 3 eine normale Doppelbindung

---

[1]) Liebigs Ann. 308, 333 (1899). — [2]) Vgl. Thiele, l. c., S. 89 bis 90.

bilden kann. Unter diesen Voraussetzungen ist es verständlich, daß durch Reduktion des Butadiens symmetrisches Dimethyläthylen entsteht usw.

Körper mit konjugierten Doppelbindungen enthalten gesättigtere Systeme, und man kann erwarten, daß deshalb ihre Verbrennungswärme auch geringer ist. Das stimmt denn auch im allgemeinen [1].

Solche „konjugierte“ Systeme zweier benachbarter doppelter Bindungen können sich natürlich auch aus heterogenen Atomen bilden und sind somit in den Gruppierungen:

$$O{=}C{-}C{=}O, \quad CH{=}CH{-}C{=}O \quad \text{usw.}$$

zu vermuten.

Bewährt sich nun auch hier die aus den experimentellen Ergebnissen bei benachbarten Kohlenstoffdoppelbindungen abgeleitete Hypothese? Eine der obigen Atomgruppierungen findet sich im Benzil, $C_6H_5 . CO{-}CO . C_6H_5$:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ O{=}C & \text{---}C{=}O \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{cc} C_6H_5 & C_6H_5 \\ {}^{1}\;{}^{2}| & {}^{3}|\;{}^{4} \\ O{=}C & \text{---}C{=}O \end{array},$$

wenn wir annehmen, daß die inneren Partialvalenzen ausgeglichen sind. Dann müßte bei der Reduktion der Angriff zweier Wasserstoffatome an den Stellen 1 und 4 einsetzen und Diphenyläthylenglykol:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ HO{-}C & {=\!=}C{-}OH \end{array}$$

sich bilden. Es entsteht aber Benzoin:

$$\begin{array}{cc} C_6H_5 & C_6H_5 \\ | & | \\ O{=}C & \text{---}CH{-}OH \end{array}$$

Da nun beobachtet wurde, daß, wenn man die Atomgruppierung:

$$\begin{array}{l} .\,C{=}C{=} \\ \;\;| \\ \;\;OH \end{array}$$

darstellen wollte, meist die Gruppierung:

$$\begin{array}{l} .\,C{-}C{=} \\ \;\;\|\;\;H \\ \;\;O \end{array}$$

[1]) Vgl. Thiele, l. c., S. 89 bis 90.

resultiert, so war es möglich, daß sich auch bei der Reduktion des Benzils zuerst Diphenyläthylenglykol bildet, daß es sich aber als solches nicht isolieren läßt, sondern in Benzoin umlagert:

$$\begin{array}{ccccc} C_6H_5.C{=}O + H_2 & & C_6H_5{-}C{-}OH & \text{umgelagert} & C_6H_5.CO \\ | & \longrightarrow & \| & \longrightarrow & | \\ C_6H_5.C{=}O & & C_6H_5{-}C{-}OH & & C_6H_5.CHOH \\ \text{I} & & \text{II} & & \text{III} \\ \text{Benzil} & & \text{Isobenzoin oder Stilbendiol} & & \text{Benzoin.} \end{array}$$

Gelegentlich seiner interessanten Arbeiten über Isobenzil, das Benzoat des Stilbendiols u. a. hat schon H. Klinger[1]) festgestellt, daß die Reduktionen eines Säurechlorids immer nach dem Schema verlaufen:

$$4RCOCl + 4H = \begin{array}{c} RCOH \\ \| \\ RCOH \end{array} + 2RCOCl = \begin{array}{c} RCOCOR \\ \| \\ RCOCOR \end{array} + 4HCl.$$

Um nun die intermediäre Existenz des Glykols II nachzuweisen, versuchte es Thiele in anderer Weise, die Reaktion auf dieser Stufe festzuhalten, und das gelang ihm folgendermaßen: Er reduzierte Benzil bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und konzentrierter Schwefelsäure; dann mußte das Anhydrid acetylierend auf den gerade gebildeten Körper II wirken und seine Hydroxylgruppen in Form eines Derivates gewissermaßen fixieren, noch ehe er sich umlagern konnte. In der Tat erhielt Thiele zwei Diacetate, die sich als stereoisomer erwiesen und verschieden waren vom Acetylierungsprodukt des Benzoins. Thiele interpretiert sie als Diacetylderivate des Stilbendiols, und so war es auch ihm gelungen, die auf Grund seiner Theorie zu erwartende Existenz einer Zwischenform wirklich festzustellen[2]).

In den Atomgruppierungen:

$$\underset{1}{CH}{=}\underset{2}{CH}{-}\underset{3}{CH}{=}\underset{4}{CH} \quad \text{und} \quad \underset{1}{O}{=}\underset{2}{C}{-}\underset{3}{C}{=}\underset{4}{O}$$

waren die benachbarten doppelt gebundenen Gruppen ganz gleicher Art und die Partialvalenzen an 2 und 3 von gleicher Stärke. Der Ausgleich dieser Partialvalenzen kann somit zu einer vollkommen inaktiven Doppelbindung führen.

Etwas anders liegen die Verhältnisse, wenn zwei benachbarte Doppelbindungen ungleichartig sind, wie z. B. in der Gruppierung:

$$\underset{1}{\dot{C}H}{=}\underset{2}{\dot{C}H}{-}\underset{3}{\dot{C}}{=}\underset{4}{O}.$$

[1]) Ber. 24, 1268, 1271 (1898); 31, 1217 (1898). — [2]) Über Versuche, diese Ansicht auch anders zu interpretieren, siehe A. Werner, Chem. Zeitschr. 1, 4; ferner Erlenmeyer jun., Journ. f. prakt. Chem. 65, 351 (1902).

Hier muß man annehmen, daß die Partialvalenzen von CH=CH eine andere Größe haben als die von C=O, und daß somit auch die Partialvalenzen an 2 und 3 untereinander nicht gleichwertig sind. Darum kann unter ihnen ein vollkommener Ausgleich nicht stattfinden, vielmehr wird an einem der Atome noch ein Restbetrag von Affinität — eine Partialvalenz niederer Ordnung — bleiben. Nach Thieles Ansicht wird es deshalb ganz von den Umständen abhängen, ob ein solches gemischtes System benachbarter Doppelbindungen als Einheit reagiert oder nicht[1]).

Obige Atomgruppierung ist den ungesättigten Aldehyden und Ketonen eigen. Nach der alten Anschauung hätte man bei der leichten Reduzierbarkeit der C=O-Gruppe erwarten müssen, daß die Einwirkung von zwei Atomen Wasserstoff auf Benzylidenaceton folgendermaßen verläuft:

$$C_6H_5.\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{3}{\underset{|}{C}}(CH_3)=\overset{4}{O} \longrightarrow C_6H_5.CH=CH.C(CH_3)<{}^{OH}_{H},$$

es entsteht aber:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.C(CH_3)=O.$$

Nehmen wir im Sinne der neuen Theorie einen Ausgleich der Partialvalenzen an 2 und 3 an (der freilich nicht zu vollkommener Inaktivität der entstehenden Doppelbindung zu führen braucht), so erhalten wir für Benzylidenaceton folgende Formel:

$$C_6H_5.\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{3}{C}(CH_3)=\overset{4}{O}.$$

[1]) Wie wir bald sehen werden, hat das Studium der Additionserscheinungen an konjugierte doppelte Bindungen ergeben, daß Additionen öfters nicht in 1,4-, sondern in 1,2- bzw. 3,4-Stellung erfolgen. Die inneren Atome einer konjugierten Doppelbindung sind oft reaktionsfähiger, als man es nach der Theorie erwarten sollte. Darum können die Atome 2 und 3 in:

$$RH.\underset{1}{C}H=\underset{2}{C}H-\underset{3}{C}H=\underset{4}{C}HR$$

nicht alle Partialvalenz für den inneren Ausgleich aufgewendet haben, sondern müssen noch einen Rest davon besitzen. W. Borsche spricht deshalb die Vermutung aus [„Über die Verteilung der Affinität in ungesättigten organischen Verbindungen", Liebigs Ann. 375, 147 (1910)], daß die überschüssige Affinitätseinheit, z. B. am Kohlenstoffatom 3, in drei Teile zerfällt; daß „ein Teil derselben in der mehrfachen Bindung zur Verstärkung des Zusammenhalts der durch sie verknüpften Atome 3 und 4 verbraucht wird, ein weiterer Teil zu seiner Absättigung Affinität von dem ungesättigten Atom C_2 entnimmt; der Rest endlich unverbraucht bleibt", also als (kleinere) Partialvalenz in Erscheinung tritt. Das quantitative Verhältnis dieser drei Komponenten dürfte sich von Fall zu Fall verschieben.

Wenn zwei Atome Wasserstoff auf diese Gruppierung wirken, so finden sie Partialvalenzen an 1 und 4, addieren sich infolgedessen dort und bewirken eine Neuordnung der Atome im Sinne folgenden Schemas:

$$\underset{\text{I}}{C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O} \longrightarrow C_6H_5.\underset{\displaystyle H}{CH}{=}CH{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}\underset{\displaystyle H}{O} \longrightarrow \underset{\text{II}}{C_6H_5.CH_2{-}CH{=}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}OH.}$$

Es ist aber leicht ersichtlich, daß die Verbindung II nur eine tautomere Form des wirklich erhaltenen Reduktionsproduktes:

$$C_6H_5.CH_2.CH_2.\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O$$

ist und sich leicht in dieses umlagern kann. Nach der neuen Theorie ließ sich somit a priori erwarten, daß bei der Reduktion des Benzalacetons die sonst so leicht reduzierbare C=O-Gruppe nicht in CH–OH überging.

Ferner zeigte Harries[1]), daß die Reduktion ungesättigter Ketone auch noch einen anderen Verlauf nehmen könne, indem dabei zwei Moleküle zusammentreten. Beim Benzalacetophenon z. B. in folgender Weise:

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} + \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ CH \\ \| \\ CH \\ | \\ CO \\ | \\ CH_3 \end{array} = \begin{array}{ccc} C_6H_5 & & C_6H_5 \\ | & & | \\ CH & — & CH \\ | & & | \\ CH_2 & & CH_2 \\ | & & | \\ CO & & CO \\ | & & | \\ CH_3 & & CH_3 \end{array}$$

Dabei findet die Verbindung der zwei Moleküle stets in β-, nie in α-Stellung zur Carbonylgruppe statt. Früher war dafür kein innerer Grund anzugeben, im Lichte der Thieleschen Theorie ist er leicht ersichtlich.

Da der Wasserstoff größere Verwandtschaft zum Sauerstoff als zum Kohlenstoff hat, so wird bei der Einwirkung von einem Atom Wasserstoff an:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{=}O$$

[1]) Liebigs Ann. 296, 295 (1897).

zuerst entstehen:

```
                   CH3                            CH3
          1    2   3|  4                  1    2   3|  4
C6H5 . CH-CH=C-OH  bzw.  C6H5 . CH-CH2 . C=O.
           |                         |
```

Dieser Rest kann sich nun an 1 entweder mit Wasserstoff oder mit einem zweiten Rest seinesgleichen verbinden:

```
C6H5        C6H5        C6H5    C6H5          C6H5       C6H5
 |           |           |       |             |          |
CH——      ——CH          CH—— ——CH             CH————————CH
 |           |           |       |             |          |
CH    +     CH     =    CH      CH     ——>    CH2        CH2
 ||          ||          ||      ||            |          |
C.CH3       C.CH3       C.CH3   C.CH3         CO         CO
 |           |           |       |             |          |
OH          OH          OH      OH            CH3        CH3
```

Nach der Thieleschen Theorie ist es somit vorauszusehen, daß bei der Reduktion des Benzalacetons die Vereinigung beider Moleküle in β-Stellung zum Carbonyl erfolgt.

Ungemein plausibel erklärt sich nun die Reduktion der ungesättigten Säuren auf Grund der neuen Anschauungen. Schon Baeyer[1]) hat nachgewiesen, daß die Reduzierbarkeit von der Nachbarschaft der Carboxylgruppe zur Doppelbindung abhängt. Hierher gehört vor allen Dingen die Muconsäure:

```
     OH                      OH
     |                       |
O=C-CH=CH-CH=CH-C=O.
```

Bei ihrer Reduktion greifen zwei Wasserstoffatome an den Partialvalenzen an, und es muß nach den üblichen Atomverschiebungen die Dihydromuconsäure:

```
                  I
      OH                     OH
      |                      |
HO-C=CH-CH=CH-CH=C-OH
```

bzw.

```
     OH                        OH
     |                         |
O=C-CH2-CH=CH-CH2-C=O
```

entstehen.

In neuem Lichte erscheint auch die Reduktion der Fumar- und Maleinsäure. Früher nahm man an, daß sich zwei Wasserstoffatome einfach an die doppelte Kohlenstoffbindung anlagern.

---

[1]) l. c.

Nach T h i e l e s Theorie muß jetzt der Angriff am Sauerstoff erfolgen:

$$
\begin{array}{c}
O \\
\| \\
HO\text{-}C \\
) \\
CH \\
\| \\
CH \\
) \\
HO\text{-}C \\
\| \\
O
\end{array}
+ H_2 =
\begin{array}{c}
OH \\
| \\
HO\text{-}C \\
\| \\
CH \\
) \\
CH \\
\| \\
HO\text{-}C \\
| \\
OH \\
\text{II}
\end{array}
\longrightarrow
\begin{array}{c}
O \\
\| \\
HO\text{-}C \\
| \\
CH_2 \\
| \\
CH_2 \\
| \\
HO\text{-}C \\
\| \\
O
\end{array}
$$

Aber wir sehen, daß auch dann Bernsteinsäure das Reduktionsprodukt sein muß. Zwischenprodukte, wie die mit I und II bezeichneten, hat man freilich bisher noch nicht fassen können, das hat aber in Anbetracht unserer Erfahrungen über die Tautomerie nichts Auffallendes mehr.

Erfahrungsgemäß läßt sich die Krotonsäure

$$
\begin{array}{r}
OH \\
| \\
CH_3\text{-}CH{=}CH\text{-}C{=}O
\end{array}
$$

wesentlich schwerer reduzieren als Fumar- und Maleinsäure. Erfolgte der Angriff des Wasserstoffs an der Kohlenstoffdoppelbindung, so wäre ein Grund für schwierigere Reduzierbarkeit nicht vorhanden. Bedenkt man aber, daß Wasserstoff mehr Verwandtschaft zu Sauerstoff als zu Kohlenstoff hat, so ist sie im Sinne der T h i e l e schen Theorie verständlich.

Analog wie Wasserstoff kann sich Halogenwasserstoff an konjugierte doppelte Bindungen addieren. Betrachten wir zuerst die Addition von Halogenwasserstoff an α,β-ungesättigte Säuren. Eine sehr allgemeine Erfahrung hat uns gezeigt, daß das Halogen hierbei regelmäßig in die β-Stellung zur Carboxylgruppe tritt. Man interpretierte den Vorgang früher z. B. durch folgende Gleichung:

$$
\begin{array}{c}
X \\
| \\
CH \\
\| \\
CH \\
| \\
COOH
\end{array}
+
\begin{array}{c}
Br \\
H
\end{array}
=
\begin{array}{c}
X \\
| \\
CHBr \\
| \\
CH_2 \\
| \\
COOH
\end{array}
$$

Ein zwingender Grund dafür, daß das Halogen sich hier immer in β-Stellung begibt, war nicht aufzufinden. Man nahm

die Tatsache als empirische Gesetzmäßigkeit hin und half sich über die kausale Begründung eventuell mit den Worten hinweg: „das Halogen flieht die Carboxylgruppe“. Auch wurde gesagt, daß das negative Halogen von der negativen Carboxylgruppe abgestoßen werde. Dann müßte das positive NH_3 angezogen werden und sich in α-Stellung begeben; aber auch NH_3 nimmt bei der Addition die β-Stellung ein.

Im Sinne der **Thieleschen** Hypothese besitzen wir in α,β-ungesättigten Säuren das System von konjugierten Doppelbindungen:

$$X.CH{=}CH{-}\underset{|}{\overset{OH}{C}}{=}O.$$

Wenn HBr hierauf einwirkt, so begibt sich Wasserstoff an die Partialvalenz des Sauerstoffs, Brom an diejenige des Kohlenstoffs, welche sich in β-Stellung zur Carboxylgruppe befindet. Demgemäß spielt sich folgendes Reaktionsschema ab:

X		X		X
CH···	Br	CHBr	umgelagert	CHBr
‖		|		|
CH		CH	⟶	CH_2
HO-C	+ =	HO-C‖		HO-C|
‖		|		‖
O···	H	OH		O.

Damit war auch für diesen alten Erfahrungssatz eine plausible Begründung gefunden. Analog wie Bromwasserstoff verhalten sich Chlor- und Jodwasserstoff sowie H–OH, $H{-}NH_2$ usw.

Dies sind einige Beispiele, bei denen die Hypothese mit der Erfahrung im Einklang steht. Andere siehe l. c. und a. a. O.

Die 1,4-Addition ist indessen keine Regel ohne Ausnahme[1]). Schon Thiele wies darauf hin[2]), daß konjugierte Doppelbindungen

[1]) Vgl. Erlenmeyer jun., Liebigs Ann. **316**, 43 (1901), und l. c.; Vorländer, Ann. **320**, 73 (1902); **345**, 206 (1906); Michael, Journ. f. prakt. Chem. **60**, 467 (1899); **68**, 503, 512 (1903); **75**, 119, Anm. 3 (1905); Thiele und Häckel, Ann. **325**, 6 (1902); Hinrichsen, l. c. und Zeitschr. f. phys. Chem. **39**, 308 (1902); Ber. **37**, 1121 (1904); Liebigs Ann. **336**, 168 (1904); Flürschheim, Journ. f. prakt. Chem. **71**, 503 (1905); Bauer, ebenda **72**, 206 (1905); Bamberger, Ber. **40**, 2239 (1907); Kohler, Chem. Zentralbl. 1908, I, S. 226. Siehe auch V. Meyer und Jacobsons Lehrbuch d. organ. Chem., Bd. I, S. 795 ff., 2. Aufl. — [2]) Liebigs Ann. **306**, 106 (1899).

auch unabhängig voneinander reagieren können. Das werde besonders dann der Fall sein, wenn die Bestandteile der Addenten zu den Atomen der einen Doppelbindung eine besondere Affinität besitzen. In dem Komplex C=C.C=O sei es deshalb wahrscheinlicher, daß die Addition von Halogen direkt an die Äthylenbindung erfolgt, die von HCN an die Carbonylgruppe usw. Aber auch bei der Gruppierung C=C.C=C erfolgt die Addition häufig nicht ausschließlich in der 1,4-Stellung. Nur Wasserstoff addiert sich, soweit es bis jetzt untersucht ist, ausnahmslos bei einer konjugierten Äthylenbindung in 1,4-Stellung[1]). Bei Halogen ist diese Addition bereits mehr Ausnahme als Regel. Das Butadien $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$ zwar konnte Thiele noch zur Bestätigung der 1,4-Addition von Halogen heranziehen, denn es gibt mit Brom vorzugsweise $CH_2Br.CH{=}CH.CH_2Br$, nebenher bildet sich aber hier schon in erheblicher Menge das 1,2-Dibromid $CH_2Br.CH_2Br.CH{=}CH_2$[2]). 1-Phenylbutadien $C_6H_5.\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H_2$ addiert dagegen Brom so gut wie vollständig an 3 und 4. Auch Diphenylbutadien $C_6H_5.\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}H.C_6H_5$ gibt 96 Proz. 1,2-Dibromid, und es ist noch zweifelhaft, ob hier überhaupt Addition in 1,4-Stellung stattfindet. F. Straus[3]) faßt die Erfahrungen über die Halogenaddition bei Körpern mit zwei konjugierten Äthylenbindungen dahin zusammen, daß er sagt: „Es kann 1,4-Addition eintreten, es ist aber nicht die Regel. Bis jetzt ist kein Fall bekannt, wo, wenigstens in offener Kette, ausschließlich die Addition in 1-4-Stellung erfolgt.“

Anders ist es mit dem Stickstoffdioxyd. Obwohl es, wie Wieland[4]) zeigte, sich sonst ähnlich verhält wie Halogen, addiert es sich beim Diphenylbutadien nach 1 und 4 und bildet $C_6H_5.CH(NO_2).CH{=}CH.CH(NO_2).C_6H_5$, 1,4-Dinitrodiphenylbuten. Hinrichsen[5]) sucht dies durch den Hinweis zu erklären, daß die gegenseitige Abstoßung der NO_2-Gruppen erheblich größer ist als die von Bromatomen. Denn während das Brommolekül erst bei höheren Temperaturen in Atome zerfällt, dissoziiert N_2O_4 bei viel niedrigerer Temperatur in $2\,NO_2$. Am zusammenfassendsten hat wohl W. Hinrichsen diese Verhältnisse behandelt. Auf Grund

---

[1]) Ber. 42, 2872 (1909). — [2]) Ebenda. — [3]) Ebenda. — [4]) Liebigs Ann. 360, 306 (1908). — [5]) Chem.-Ztg. 1909, S. 1098.

seiner Studien über den Reaktionsverlauf bei Anlagerungen an konjugierte doppelte Bindungen hat er sich folgende Ansicht gebildet[1]): Neben kinetischen und stereochemischen Verhältnissen wird dieser Reaktionsverlauf in erster Linie bedingt durch die rein qualitativen Beziehungen, die einerseits zwischen den zu addierenden Atomen selbst, andererseits zwischen letzteren und den Atomen und Atomgruppen, die im ungesättigten Molekül bereits vorhanden sind, herrschen. Hinrichsen unterscheidet dabei folgende Fälle:

I. Die Bestandteile der zu addierenden Verbindung sind unter sich elektrochemisch verschieden. Dann ziehen sich die entgegengesetzt elektrischen Atome oder Atomgruppen an und die Anlagerung erfolgt in möglichster Nähe der addierten Gruppen, also in 1,2-Stellung. Als Beispiel kann die Addition von Blausäure an Cinnamylidenmalonester dienen[2]):

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}C(COOCH_3)_2 + HCN = C_6H_5.CH{=}CH{-}\underset{\displaystyle CN}{\underset{|}{CH}}{-}\overset{}{C}H(COOCH_3)_2.$$

Besonders häufig ist die unabhängige Addition naturgemäß bei Verbindungen, bei denen zwei ungleichartige Doppelbindungen zueinander konjugiert sind, wie in Verbindungen mit der Gruppierung $-\dot{C}{=}\dot{C}{-}\dot{C}{=}O$.

Bei der Einwirkung von Blausäure auf Zimtaldehyd wird nur die Carbonylgruppe angegriffen[3]):

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{H}{C}{=}O + HCN = C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{CN\;H}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}{-}OH$$

und analog ist es bei der Einwirkung von Magnesiumjodmethyl[4]).

Cinnamoylameisensäure wird durch Wasserstoff zunächst zu Phenyl-α-oxyisocrotonsäure reduziert[5]):

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CO{-}COOH + H_2 = C_6H_5.CH{=}CH{-}CH(OH).COOH.$$

---

[1]) F. W. Hinrichsen, „Zur Kenntnis der organischen ungesättigten Verbindungen", Chem.-Ztg. 1909, S. 1097. — [2]) Genau so verläuft die Addition von HBr an Cinnamylidenmalonester, $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}C(COOCH_3)_2$, und an Cinnamylidenessigester, $C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}CH.COOCH_3$. Phenylbutadien, $C_6H_5.CH{=}CHCH{=}CH_2$, gibt mit HBr $C_6H_5.CH{=}CH{-}CHBr.CH_3$. Siehe C. N. Riiber, Ber. **44**, 2974 (1911). — [3]) Ann. **306**. — [4]) Klages, Ber. **36**, 2529 (1903). — [5]) Erlenmeyer jun., Ber. **35**, 2649 (1902).

Andererseits zeigte aber Harries mit seinen Schülern[1]), daß ungesättigte Ketone der allgemeinen Formel

$$R_2C{=}CH.CO.R$$

bei der Reduktion zunächst immer an der Kohlenstoffdoppelbindung und dann erst an der Carbonylgruppe angegriffen werden, und bei der Einwirkung von Hydroxylamin addieren sich dessen Komponenten zuerst ebenfalls an die Kohlenstoffdoppelbindung.

Dann fand Vorländer[2]) bei der Einwirkung von Natriummalonester auf Zimtsäurederivate, daß die Kohlenstoffdoppelbindung allein angegriffen wird, z. B.:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{X}{\overset{|}{C}}{=}O + NaCH(COOC_2H_5)_2 = C_6H_5.\underset{\underset{C(COOC_2H_5)_2}{|}}{CH}{-}\overset{Na}{\overset{|}{C}}H\overset{X}{\overset{|}{C}}{=}O$$

Aber auch bei zwei konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen findet die Addition öfters in 1,2- oder 3,4-Stellung statt. Außer dem schon von Thiele mitgeteilten Beispiel fand Hinrichsen[3]) weitere bei der Einwirkung von Brom auf Cinnamylidenderivate, wo die Addition wie folgt vor sich geht:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{=}C{<}^{CN(C_6H_5,\ COOC_2H_5)}_{COOC_2H_5} + Br_2$$

$$= C_6H_5.\underset{Br}{CH}{-}\underset{Br}{CH}{-}CH{=}C{<}^{CN(C_6H_5,\ COOC_2H_5)}_{COOC_2H_5}$$

Analog wie H–CN addieren sich: p-Toluolsulfinsäure $H{-}SO_2.C_7H_7$; saures Kaliumsulfat $H{-}SO_3K$, $H{-}NH_2$, Natriummalonester $Na{-}CH(COOR)_2$, $Na{-}OC_2H_5$, Benzylmercaptan $H{-}SC_7H_7$, sowie Hydroxylamin H–NHOH.

II. Die Bestandteile des zu addierenden Moleküls sind elektrochemisch gleich. Dann bestehen zwei Möglichkeiten:

a) Die gegenseitige Abstoßung der beiden zu addierenden gleichen Atome wird durch die in der addierenden Verbindung vorhandenen Affinitäten unterstützt. Dann tritt Anlagerung an den Enden des Systems, also in 1,4-Stellung ein. Beispiel 1. Die oben mitgeteilte Addition von N_2O_4 an Diphenylbutadien.

---

[1]) Ber. **28**, 150 (1895); **29**, 375, 380; **30**, 230 (1897). Siehe auch Posner, Ber. **36**, 4305 (1903) usw. — [2]) Liebigs Ann. **320**, 60 (1902); Ber. **36**, 172, 2339 (1903). — [3]) Liebigs Ann. **336**, 323 (1904).

Beispiel 2. Addition von Wasserstoff an die Phenylcinnamenylacrylsäure:

$$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CH{=}C\langle^{C_6H_5}_{COOH} + H_2 = C_6H_5 . \underset{H}{C}H{-}CH{=}CH{-}\underset{H}{C}\langle^{C_6H_5}_{COOH} \text{ usw.}$$

Der Wasserstoff tritt also an die Kohlenstoffatome, welche negative Gruppen (C_6H_5, COOH) tragen.

b) Die im Molekül der addierenden Verbindung bereits vorhandenen Atomgruppen ziehen die zu addierenden gleichen Atome an. Dann tritt Addition nur an einer Doppelbindung ein. Wirkt z. B. Brom auf Cinnamylidenmalonester $C_6H_5{-}\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}H{=}\overset{4}{C}(COOR)_2$ ein, so addiert es sich nicht in 4,3-Stellung, weil die Carboxalkylgruppen infolge ihres gleichartigen elektrochemischen Charakters die Bromatome abstoßen. Darum entsteht: $C_6H_5{-}CHBr{-}CHBr{-}CH{=}C(COOR)_2$. Hierher gehört auch die Addition von Wasserstoff an Dibenzalpropionsäure. Auch bei ihr wird in 1,2- und nicht in 1,4-Stellung addiert:

$$C_6H_5 . CH{=}CH{-}\underset{COOH}{C}{=}CH{-}C_6H_5 + H_2 = C_6H_5 . CH{=}CH{-}\underset{H\;\;COOH}{C}{-}CH_2{-}C_6H_5.$$

Ja, Erlenmeyer jun. geht noch weiter und sagt[1]): „Die Addition von einfachen Molekülen, wie Wasserstoff oder Halogen, an die Doppelbindungssysteme der allgemeinen Formel:

$$R_1{=}R_2{-}R_3{=}R_4$$

kann in dreierlei Weise erfolgen:

$$\text{I.}\quad \underset{H}{R_1}{-}R_2{=}R_3{-}\underset{H}{R_4},$$

$$\text{II.}\quad \underset{H}{R_1}{-}\underset{H}{R_2}{-}R_3{=}R_4,$$

$$\text{III.}\quad R_1{=}R_2{-}\underset{H}{R_3}{-}\underset{H}{R_4}.$$

Welcher Reaktionsverlauf eintritt, läßt sich nicht voraussehen, sondern muß von Fall zu Fall durch das Experiment entschieden werden.“

Wenn nun die Atomgruppierung:

$$\underset{1}{E}{=}\underset{2}{E}{-}\underset{3}{E}{=}\underset{4}{E}$$

in gewissen Fällen Atome an die Stelle 1 und 4 addiert, so muß man erwarten, daß unter geeigneten Bedingungen aus den gleichen

---

1) Journ. f. prakt. Chem. 65, 354 (1902).

Stellen auch Atome abgespalten werden, indem obige Gruppierung zurückentsteht. Das konnte in der Tat nachgewiesen werden. Als Thiele die Dibromide:

```
C6H5.CH-C=CH-CH-C6H5
     |  |     |
     Br COOH  Br
```

und

```
       COOH
       |
C6H5.C-CH=CH-CH.C6H5,
       |       |
       Br      Br
```

mit Zinkstaub und Eisessig reduzierte, erhielt er die Säuren:

```
C6H5.CH=C-CH=CH.C6H5
         |
         COOH
```

und

```
       COOH
       |
C6H5.C=CH-CH=CH.C6H5.
```

Ja, es gelang ihm auch, Bromwasserstoff aus der 1,4-Stellung abzuspalten, indem sich aus dem Dibromid:

```
       COOH
       |
C6H5.C-CH=CH.CHBr.C6H5
       |
       Br
```

mit Kali folgende gebromte Säure:

```
       COOH
       |
C6H5.C=CH-CH=CBr.C6H5
```

neben anderen Produkten bildete[1]).

Wenn sich nun an zwei Doppelbindungen, die ein konjugiertes System bilden, eine dritte anreiht, so entstehen neue konjugierte Systeme mit fortlaufender Kette, wie z. B. die folgenden:

```
C=C-C=C-C=C
C=C-C=C-C=O  u. a.
```

Hier werden sich die Affinitätsverhältnisse so verteilen, daß ein Ausgleich der Anziehungskräfte an den inneren Atomen so weit als möglich erfolgt, und daß nach den Enden des konjugierten Systems zu wieder die Intensität der Anziehung am meisten gesteigert ist (daß also hier die größten Partialvalenzen angenommen werden müssen). In solchen Fällen braucht die Intensität der

---

[1]) Weitere Beispiele s. Liebigs Ann. **306**, 109; **316**, 46—49; **323**, 217; Ber. **40**, 2239 (1908).

Anziehung nach außen hin aber nicht als gesteigerte Additionsfähigkeit an den Enden in Erscheinung zu treten. Schreiben wir ein solches System so, wie es nach dem Valenzwinkel des Kohlenstoffs auch geschrieben werden könnte,

$$\begin{array}{ccc} & CH & \\ HC & & CH \\ \| & & \| \\ R.CH & & C.R \\ & O & \end{array}$$

so sehen wir, daß die größten Partialvalenzen an den Enden des Systems sich nahe gerückt sind und sich nun mehr oder weniger absättigen können. Wenn das eintritt, wird die Reaktionsfähigkeit an den Enden nicht gesteigert, sondern vermindert.

H. Finkelstein[1]) sieht nun auch Gruppen wie $-CH_2-Cl$, $-CHCl_2$, CCl_3, kurz das System $\equiv C-Hal$ als ungesättigt, also additionsfähig an, so, daß an Kohlenstoff und Halogen sich Partialvalenzen befinden. Die Reduktion von R_3C-Cl stellt er in Parallele mit der Reduktion von $R_2C=O$:

$$R_2C=O + H_2 = R_2C=O \longrightarrow R_2CH-OH$$
$$\quad H\ H$$

$$R_3C-Cl + H_2 = R_3C-Cl \longrightarrow R_3CH + HCl$$
$$\quad H\ H$$

ferner:

$$R_3C-Cl + AgOH = R_3C-Cl \longrightarrow R_3COH + AgCl$$
$$\quad OH\ Ag$$

$$R_3C-Cl + Mg = R_3C-Cl \longrightarrow R_3C-MgCl \text{ usw.}$$
$$\quad Mg$$

Wenn sich nun die ungesättigte Gruppe C–Hal in konjugierter Stellung zu einer anderen ungesättigten Gruppe gleicher oder anderer Art befindet, so kann man manche Reaktionen plausibeler interpretieren als bisher. Säurechloride z. B. reagieren für sich nicht mit Metallen, wohl aber halogensubstituierte Säurechloride:

$$\frac{R}{R}\!>\!\underset{Cl}{C}-\underset{O}{\overset{\|}{C}}-Cl + Zn \longrightarrow \frac{R}{R}\!>\!\underset{Cl\ \ O}{C-C}-Cl \ (\text{über } Zn) \longrightarrow \frac{R}{R}\!>\!C=C\!<\!\frac{Cl}{OZnCl} \longrightarrow \frac{R}{R}\!>\!C=C=O + ZnCl_2$$

usw.

[1]) Verhandl. d. d. Naturforscherversammlung 1911, II, S. 176 ff.

2. Gekreuzte Doppelbindungen.

Wenn drei und mehr konjugierte Doppelbindungen keine fortlaufende Reihe bilden, sondern sich z. B. nach dem Schema:

```
1 2 3 4
E=E-E=E
    |
    E=E
    5 6
```

oder

```
      E
      ||
E=E-E-E=E
```

verzweigen, so haben wir nach Thieles Bezeichnung eine „gekreuzte“ Doppelbindung. Diese können wir in zwei Systeme konjugierter Doppelbindungen zerlegen, nämlich in

1 2 3 4

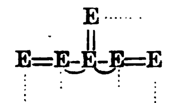
und in

4 3 5 6

Tragen wir die Partialvalenzen ein, so haben wir zunächst

```
      4E.......
1  2  ||3  5  6
E==E--E--E==E
:  :  :  :  :
```

Hier können sich nun inaktive Doppelbindungen von 2 nach 3 und von 3 nach 5 bilden, und wir wollen den Fall betrachten, daß alle Atome in obigem System von gleicher Art sind. Dann ist die Partialvalenz von 3 gerade so groß wie die an allen anderen Atomen, und wenn sie mit den Partialvalenzen an 2 und 5 Doppelbindungen bilden soll, so kann sie beide natürlich nicht völlig absättigen, sondern günstigenfalls nur zur Hälfte. Darum müssen an den Atomen 2 und 5 kleine Affinitätsbeträge, in unserem Falle „halbe“ Partialvalenzen übrig bleiben und Thiele drückt das durch die Formel:



aus. Sind die Atome nicht gleicher Art, so können die Affinitätsreste von 3 und 5 verschieden groß sein.

Bei gekreuzten konjugierten doppelten Bindungen haben wir also drei Endatome, die größere Partialvalenzen tragen, und es bleibt somit mehr Affinität disponibel als bei einem konjugierten System mit fortlaufender Kette. Das zeigt sich, wie wir sehen

werden, auch bei physikalischen Konstanten, wie Lichtbrechungsvermögen u. a. in hervorragendem Maße.

Ein System gekreuzter Doppelbindungen haben wir z. B. in der Dibenzalpropionsäure. Im Sinne der Thieleschen Theorie hat sie die Formel:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5\overset{4}{C}H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \;\; OH \\ C_6H_5.\overset{1}{C}H{=}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}{-}\overset{5}{C}{=}\overset{6}{O} \end{array}$$

Hier bilden konjugierte Doppelbindungen sowohl 1 2 3 4, als auch 4 3 5 6. Es wird nun ganz von dem einwirkenden Agens abhängen, welches von diesen zwei konjugierten Systemen in Reaktion tritt. Für Brom, das zu Kohlenstoff weit mehr Verwandtschaft hat als zu Sauerstoff, bietet das System 1 2 3 4 die günstigsten Angriffspunkte, und so ist das Dibromid

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5CHBr \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \;\; OH \\ C_6H_5.CH{-}CH{=}C{-}C{=}O \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad Br \end{array}$$

zu erwarten. Es entsteht in der Tat, aber neben ihm scheint sich auch noch ein Dibromid von der Konstitution:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5.\overset{4}{C}H \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad \| \;\; OH \\ C_6H_5.\overset{1}{C}H{-}\overset{2}{C}H{-}\overset{3}{C}{-}C{=}O \\ \qquad\quad | \qquad | \\ \qquad\quad Br \quad\; Br \end{array}$$

— wenigstens intermediär — zu bilden. Das ist eben durch das Vorhandensein einer halben Partialvalenz zu 2 möglich.

Wirkt aber Wasser- oder Halogenwasserstoff auf Dibenzalpropionsäure ein, so wird der Wasserstoff stets suchen, sich mit Sauerstoff zu vereinigen, und deshalb wird in diesen Fällen das konjugierte System 6 5 3 4 in Reaktion treten. In der Tat entsteht durch Reduktion der Dibenzalpropionsäure, wie zu erwarten war, die Säure:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5.CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CH{=}CH{-}CH{-}COOH. \end{array}$$

Weitere Beispiele für die Reaktion gekreuzter Doppelbindungen findet man in Thieles Abhandlung, Liebigs Ann. **306**, 115 und später beim Naphthalin.

Wie sich nun bei fortlaufenden konjugierten Systemen die Partialvalenzen an den Enden absättigen können, wenn diese sich räumlich nahe sind, so auch bei gekreuzten Doppelbindungen. Dibenzalaceton:

```
                   :
                   O
                   ‖          :
C6H5-CH            C          CH-C6H5
       \\CH/   \CH//
```

addiert bei Gegenwart von Pyridin leicht Acetessigester an die Kohlenstoffdoppelbindung, Dicinnamalaceton

$$C_6H_5.CH{=}CH\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}\text{-}CH{=}CH\text{-}CH{=}CH.C_6H_5$$

aber nicht. W. Borsche [1]) weist darauf hin, daß diese Reaktionsunfähigkeit bedingt sein könne durch eine Absättigung der endständigen Partialvalenzen, wie sie bei folgender Schreibweise plausibel erscheint:

```
        C6H5 C6H5
         |    |
         CH   CH
        //\ . /\\
      HC   O   CH
       |   ‖   |
      HC   C   CH
        \\/ \ //
         C   C
         H   H
```

wobei die Partialvalenz an Sauerstoff sich geteilt hat.

Nun fand aber Borsche, daß auch Dianisalaceton:

$$H_3CO.C_6H_4.\underset{1}{C}H{=}\underset{2}{C}H\text{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{\underset{3}{C}}\text{-}\underset{4}{C}H{=}\underset{5}{C}H.C_6H_4.OCH_3$$

und Tetramethyl-p-p'-diamidodibenzalaceton:

$$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH{=}CH\text{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}\text{-}CH{=}CH.C_6H_4.N(CH_3)_2$$

Acetessigester nicht zu addieren vermögen, während Dibenzalaceton so leicht damit reagiert. Verbindungen aber, die auf der einen Seite der Ketongruppe den Rest $C_6H_5.CH{=}CH$ enthalten, wie Benzalanisalaceton:

$$C_6H_5.CH{=}CH\text{-}\overset{\overset{\large O}{\|}}{C}\text{-}CH{=}CH.C_6H_4OCH_3,$$

---

[1]) Ann. 375, 152 ff. (1910).

p-Dimethylamidodibenzalaceton:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CHC_6H_4.N(CH_3)_2$$

und Benzalcinnamalaceton:

$$C_6H_5.CH{=}CH{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}CH{=}CH.CH{=}CH.C_6H_5,$$

vermögen zwar 1 Mol. Acetessigester zu addieren, aber merklich schwerer wie Dibenzalaceton.

Borsche erklärt die Reaktionsunfähigkeit der Verbindungen mit den Gruppen $-C_6H_4.OCH_3$ und $-C_6H_4.N(CH_3)_2$ durch die Annahme, daß am O und N dieser Gruppen sich Partialvalenzen befinden, die die Partialvalenzen an den Atomen 1 und 5 in der Gruppierung:

$$\underset{1}{-CH}{=}\underset{2}{CH}{-}\underset{3}{\overset{\overset{O}{\|}}{C}}{-}\underset{4}{CH}{=}\underset{5}{CH-}$$

absättigen. Zugleich wird durch diese Radikale aber auch der Affinitätsüberschuß an der C=O-Gruppe vermindert. Borsche stellt für die obigen Verbindungen folgende Formeln auf, die keiner weiteren Interpretation bedürfen:

CH_3O … O … C—C = CH = CH.C_6H_5 ; CH ; C H

$(CH_3)_2N$ … O … C—C = CH = CH.C_6H_5 ; CH ; C H

C_6H_5 C_6H_5 | CH HC ; HC O CH ; HC C CH ; C C ; H H

C_6H_5 | CH ; HC O ; HC C CH.C_6H_5 ; C C ; H H

Bei ungesättigten Körpern sind die mehrfachen Bindungen verschieden leicht additionsfähig, je nach den Substituenten, die die mehrfach gebundenen Atome sonst noch tragen. Bisher sind nur wenige quantitative Versuche über die Abhängigkeit der Additionsfähigkeit doppelter Bindungen von den Substituenten gemacht worden. Das lag zum Teil an der Schwierigkeit, geeignete Versuchsmaterialien zu finden und eindeutige Reaktionen zu erhalten. Im Anschluß an seine schönen Arbeiten über die Ketene hat H. **Staudinger**[1]) in Gemeinschaft mit N. **Kon** diesbezügliche Versuche angestellt. Sie brachten Aldehyde und Ketone der allgemeinen Formel:

$$C_6H_5 . CH{=}CH{-}\overset{\overset{R\,\text{[2]}}{|}}{C}{=}O$$

mit Diphenylketen $(C_6H_5)_2C{=}C{=}O$[3]) bei 131° in Reaktion. Dabei addiert sich zuerst das Carbonyl an das Keten und dann zersetzt sich das Additionsprodukt unter Entwickelung von Kohlensäure:

$$(C_6H_5)_2C{=}C{=}O + R_2C{=}O\,\text{[4]} = \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}C{=}O\\ \qquad\qquad\;\; |\quad\;\, | \\ \qquad\qquad R_2C{-}O\end{array}$$

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C{-}C{=}O\\ \qquad\quad\;\; |\quad\;\, | \\ \qquad\quad R_2C{-}O\end{array} = \begin{array}{c}(C_6H_5)_2 . C\\ \|\\ R_2C\end{array} + \begin{array}{c}C{=}O\\ \|\\ O\end{array}$$

Je nach der größeren oder geringeren Geschwindigkeit, mit der diese Reaktion verläuft, schlossen sie auf eine größere oder geringere Reaktionsfähigkeit des Carbonyls. Wenn sich bei diesen Prozessen Nebenreaktionen auch nicht ganz ausschließen ließen und deshalb übereinstimmende Konstanten nicht immer erhalten wurden, so konnte doch die in der ersten Stunde umgesetzte Menge des betreffenden Ketons mit Diphenylketen ein ungefähres Maß für die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls abgeben. Dabei zeigte es sich, daß sterische Einflüsse keine Rolle spielen, und die beiden Forscher setzen voraus, daß der verschiedene ungesättigte Zustand der Carbonylgruppe durch eine verschiedene Stärke der Partialvalenzen bedingt wird und nicht durch eine Verschiedenheit im elektrochemischen Charakter der Atome.

---

[1]) Liebigs Ann. 384, 38 (1911); 387, 254 (1912). — [2]) R = $CH{=}CH{-}C_6H_5$, H, C_6H_5, CH_3, OCH_3, $N(C_6H_5)_2$. — [3]) In Form von Diphenylketen-Chinolin. — [4]) R = $C_6H_5 . CH{=}CH$, H, $-C{\equiv}N$, $-C_6H_5$, $-CH_3$, $-N(CH_3)_2$, $N(C_6H_5)_2$, OCH_3, Cl. Siehe auch die zusammenfassende Darstellung von **Staudinger**: „Die Ketene". Stuttgart 1912.

Am wenigsten reaktionsfähig gegen Diphenylketen im Sinne obiger Gleichungen war das Carbonyl in den Säurederivaten, besonders den Säureestern $R{-}\overset{\displaystyle OX}{\overset{|}{C}}{=}O$ und den Säurechloriden $R{-}\overset{\displaystyle Cl}{\overset{|}{C}}{=}O$. Sehr wenig reagieren auch alle Körper, die das Carbonyl in Nachbarschaft zu einer $-CH_3$-, $-CH_2R$- oder $-CHR_2$-Gruppe haben. Leichter setzen sich dann schon die aromatischen Ketone, wie $C_6H_5{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup O}{\diagdown C_6H_5}}$ mit Diphenylketen um. Noch reaktionsfähiger als diese sind die Aldehyde $R{-}\overset{H}{\dot{C}}{=}O$, aber am größten ist die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls, wenn es ungesättigte Gruppen wie Cinnamenyl-: $C_6H_5{-}CH{=}CH{-}$ trägt, z. B. in

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}{=}O + (C_6H_5 . CH{=}CH)_2C{=}O \text{ u. a.}$$

Bei diesen ungesättigten Ketonen zeigt es sich nun, daß nicht nur das Carbonyl, sondern das ganze konjugierte System reaktionsfähiger wird. Die Verbindungen $C_6H_5{-}CH{=}CH_2$ und $C_6H_5CH{=}O$ sind wenig reaktionsfähig mit Diphenylketen, dagegen setzt sich $C_6H_5 . CH{=}CH{-}\overset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{C}}{=}O$ außerordentlich leicht damit um. Im Sinne der Partialvalenzhypothese wäre das etwa folgendermaßen auszudrücken:

$$C_6H_5\text{-}CH{=}CH_2;\quad C_6H_5\text{-}CH{=}O;\quad C_6H_5 . CH{=}CH\text{-}\overset{\displaystyle X}{\overset{|}{C}}{=}O$$

Noch reaktionsfähiger als ein konjugiertes System ist im Sinne obiger Gleichungen ein System gekreuzter Doppelbindungen z. B. in:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . \underset{4}{C}H{=}\underset{3}{C}H & \diagdown & \\ & & \underset{2}{C}{=}\underset{1}{O} \\ C_6H_5 . \underset{6}{C}H{=}\underset{5}{C}H & \diagup & \end{matrix}$$

das hauptsächlich in 1 bis 2 und nur untergeordnet nach 1 bis 4 addiert. Bei:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH{=}CH & \diagdown & \\ & & C{=}O \\ C_6H_5 & \diagup & \end{matrix}$$

ist es umgekehrt. Dem System gekreuzter Doppelbindungen erteilt man deshalb die Partialvalenzformel:

$$\begin{array}{l} C{=}C \\ \quad\;\; \searrow C{=}O \\ \quad\;\; \nearrow \\ C{=}C \end{array}$$

Am reaktionsfähigsten sind also Körper mit gekreuzten Doppelbindungen, dann folgen solche mit konjugierten Doppelbindungen und beide übertreffen die mit einfacher Doppelbindung. So beobachtet man bei Kohlenwasserstoffen eine Steigerung der Reaktionsfähigkeit vom Äthylen über das Butadien $CH_2{=}CH{-}CH{=}CH_2$, zum Fulven

$$\begin{array}{l} CH{=}CH \\ | \qquad\;\; \rangle C{=}CH_2, \\ CH{=}CH \end{array}$$

welch letzteres sehr unbeständig ist. Auch hat sich ergeben, daß Triketone mit benachbarten Ketogruppen viel ungesättigter sind als ebensolche Diketone, und daß diese wieder ungesättigter sind als die einfachen Ketone. Weiter zeigte es sich, daß die Verbindungen mit konjugierten Systemen stärker farbig sind als die einfach ungesättigten Verbindungen; darauf wird im Kapitel „Farbe und chemische Konstitution“ näher eingegangen.

Diese Beobachtungen führten Staudinger[1]) dazu, auch die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls in Aldehyden näher zu studieren. Er hatte beobachtet, daß Diphenylketen und Oxalylchlorid viel leichter mit Methoxy- und Dimethylamino-Benzaldehyd reagieren, als mit Benzaldehyd selbst. Durch die Substitution wird also die ungesättigte Natur des Carbonyls verstärkt, d. h. die Partialvalenzen an C=O treten stärker hervor. Um das zu bestätigen, untersuchte Staudinger die Autoxydation der genannten Aldehyde und kam dabei anfangs zu widersprechenden, bei näherer Prüfung aber zu durchaus bestätigenden Resultaten.

Im Sinne der C. Englerschen Auffassung[2]) war die Autoxydation der Aldehyde folgendermaßen zu formulieren:

$$C_6H_5.\overset{H}{C}{=}O + O{=}O = C_6H_5.\overset{H}{\underset{|}{C}}{-}\underset{|}{O} \atop \qquad\quad O{-}O \longrightarrow C_6H_5.C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OOH\end{smallmatrix}.$$

[1]) Ber. 46, 3530 (1913). — [2]) Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, S. 89. Braunschweig 1904.

Durch primäre Anlagerung bildete sich unbeständiges Benzoylwasserstoffsuperoxyd, das sich dann zur Benzoylpersäure umlagert. Da Methoxy- und Dimethylaminobenzaldehyd reaktionsfähiger sind (größere Partialvalenzen enthalten) als Benzaldehyd, so konnte man erwarten, daß sie auch rascher oxydiert werden als dieser. Aber der Versuch ergab genau das Umgekehrte. Dimethylaminobenzaldehyd war viel weniger autoxydabel als der Anisaldehyd und dieser wieder weniger als der Benzaldehyd. Nun haben Baeyer und Villiger eine andere Auffassung über den Mechanismus dieser Oxydation geäußert. Danach lagert sich der Sauerstoff nicht an die Carbonyl-, sondern an die Aldehydgruppe an, und zwar in folgender Weise:

$$C_6H_5.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} + O{=}O = C_6H_5.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O.O.H}}.$$

Da nun die Beobachtungen bei Ketenen zur Annahme führten, daß der Sauerstoff sich nicht symmetrisch, sondern asymmetrisch anlagert, so änderte Staudinger die Baeyer-Villigersche Formulierung in folgender Weise ab:

$$C_6H_5.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow H}} + \rangle O{=}O \longrightarrow C_6H_5.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow \underset{H}{O}{=}O}} \xrightarrow[\text{Umlagerung}]{} C_6H_5.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow O.OH}}.$$

Damit stimmen die Erscheinungen im Sinne der Theorie der Partialvalenzen völlig überein. In den beiden Aldehyden

$$C_6H_5.\overset{H}{C}{=}O \quad \text{und} \quad (CH_3)_2NC_6H_4.\overset{H}{C}{=}O$$

wird nach Staudinger das Wasserstoffatom an der stark ungesättigten Carbonylgruppe des Dimethylaminobenzaldehyds viel fester gebunden sein als an der gesättigten Carbonylgruppe des Benzaldehyds. Im letzteren Falle wird darum der Wasserstoff viel leichter zur Anlagerung an das Sauerstoffmolekül befähigt sein als im ersteren, wie das der Versuch auch ergab. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, hat Staudinger noch die o-, m- und p-Methoxybenzaldehyde auf ihre Autoxydation untersuchen lassen. Von diesen dreien enthält die o-Verbindung das am meisten ungesättigte Carbonyl, die m-Verbindung das am meisten gesättigte. In der Tat erleidet die o-Verbindung die geringste Autoxydation, dann folgt die m- und zuletzt die p-Verbindung.

Mit diesem Verlauf der Autoxydation setzt Staudinger die Benzoinbildung in Parallele[1]). Sie kommt durch Anlagerung der Aldehydgruppe eines Moleküls an die Carbonylgruppe des anderen in analoger Weise zustande wie bei der Autoxydation die Sauerstoffaddition:

$$C_6H_5.C\begin{matrix}\diagup\!\!\!\!\diagup O \\ \diagdown H\end{matrix} + \begin{matrix}R \\ | \\ C{=}O \\ | \\ H\end{matrix} = C_6H_5.CO.\begin{matrix}R \\ | \\ C \\ | \\ H\end{matrix}.OH.$$

Nach dieser Ansicht könnten nur solche aromatischen Aldehyde Benzoin bilden, die sowohl ein relativ ungesättigtes Carbonyl als auch ein relativ bewegliches Wasserstoffatom haben. Das ist der Fall beim Benzaldehyd, ferner, wenn auch in geringerem Maße, beim Anisaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd, die beide Bedingungen erfüllen. Dimethylaminobenzaldehyd gibt für sich allein kein Benzoin, obwohl er ein so stark ungesättigtes Carbonyl hat. Kombiniert man ihn aber mit einem Aldehyd, der ein genügend bewegliches Wasserstoffatom enthält, wie Benzaldehyd, Anisaldehyd und p-Chlorbenzaldehyd, so müßten gemischte Benzoine entstehen, und in der Tat sind Anzeichen für ihre Bildung neben anderen Produkten vorhanden.

Aus diesen, keineswegs vollständig aufgeführten Beispielen sieht man, wie fruchtbar sich die Thielesche Theorie zur Erklärung vieler bisher unverständlicher Reaktionen der Fettreihe verwenden läßt. Von noch viel größerer Wichtigkeit wurde sie aber für das Verständnis des Benzols und seiner Derivate.

Wir haben oben die wichtigsten Resultate von A. v. Baeyers Untersuchungen über die Konstitution des Benzols mitgeteilt: Die Kekulésche Formel mit ihren drei doppelten Bindungen kann das gesättigte Verhalten des Benzolkernes um so weniger erklären, als seine Hydroderivate mit zwei und mit einer doppelten Bindung ein typisch ungesättigtes Verhalten zeigen. Baeyer hat deshalb angenommen, daß sechs Valenzen unter bestimmten Umständen in der Lage sind, sich gegenseitig abzusättigen und auf dieser Grundlage in Anlehnung an Armstrong die sogenannte „zentrische" Benzolformel aufgestellt. Ein innerer Grund dafür, daß sich unter den gegebenen Umständen gerade sechs Valenzen zu einem gesättigten System vereinigen können oder müssen, ließ sich nicht anführen. Auf Grund der Thieleschen Theorie muß man a priori erwarten, daß der wirkliche Benzolkern ein un-

[1]) Ber. 46, 3535 (1913).

gesättigtes Verhalten zeigt. In einem ringförmigen System von drei doppelten Bindungen, wie sie Kekulés Formel annimmt, müssen wir an jedem doppelt gebundenen Atom Partialvalenzen annehmen:

CH
HC CH
HC CH
CH

Es ist leicht ersichtlich, daß sich hier sämtliche Partialvalenzen zu inaktiven Doppelbindungen absättigen können und daß dadurch ein System konjugierter Doppelbindungen von folgender Form entsteht:

H
C
HC CH
HC CH
C
H

Da alle Partialvalenzen von gleicher Größe sind, so können sie sich völlig absättigen und damit ein so gesättigtes System bilden, wie es dem Benzol entspricht.

„Da durch den Ausgleich der Partialvalenzen auch die ursprünglichen drei Doppelbindungen inaktiv geworden sind, können sie sich von den drei sekundären Doppelbindungen nicht mehr unterscheiden. Das Benzol enthält also sechs inaktive Doppelbindungen[1]. ... Damit verschwindet auch der Unterschied zwischen den Orthostellungen 1, 2 und 1, 6, welchen Kekulé durch seine bekannte Oszillationshypothese zu überwinden suchte. Man kann also das Benzol durch die Formel ausdrücken:

H
C
HC CH
HC CH ,
C
H

wenn man Gewicht darauf legt, die Gleichheit der Orthobeziehungen und den gesättigten Charakter auszudrücken."

[1]) Wegen der geringen Additionsfähigkeit des Benzols kann man nach Thiele annehmen, daß sich an jedem Kohlenstoffatom des Kernes noch ein geringer Rest freier Affinität (also eine sehr kleine Partialvalenz) befindet.

Ist nun obige Benzolformel, die den gesättigten Charakter des Kernes so plausibel zum Ausdruck bringt, auch geeignet, den ungesättigten Charakter der Hydrierungsprodukte zu erklären? Wenn zwei und vier Atome Wasserstoff an das Benzol addiert werden, so entstehen die Systeme:

die ihre Partialvalenzen nur teilweise oder gar nicht absättigen können und darum ungesättigten Charakter zeigen müssen.

Somit ist der Unterschied im Verhalten der Benzolderivate ihren Hydrierungsprodukten gegenüber durch die Thielesche Theorie kausal begründet, und auch das thermische Verhalten jener Körper ist nach dem auf S. 29 ff. Ausgeführten nicht mehr rätselhaft.

Vor allem tritt in dieser Formel unter den üblichen Annahmen auch die so oft beobachtete Beziehung zwischen o- und p-Stellung und das isolierte Verhalten der m-Stellung[1]) in ein durchaus verständliches Licht.

In der Atomanordnung $\overset{1}{C}{=}\overset{2}{C}{-}\overset{3}{C}{=}\overset{4}{C}$ tritt, wie oben ausgeführt, eine Anlagerung an 1 und 4 ein, weil sich dort eben Partialvalenzen befinden. Findet aber Addition an den Benzolkern statt, so wird das ganze System von Doppelbindungen gesprengt, und darum kann die Addition ebensogut in 1,2-, wie in 1,4-Stellung erfolgen, nie aber in 1 und 3.

1) Vgl. hierüber Lellmann, Ber. 17, 2719 (1884); Armstrong, Journ. of the Chem. Soc. 51, 258, 583 (1887); Morley, ebenda, S. 579; Crum Brown und Gibson, ebenda 61, 367 (1892); Flürschheim, Journ. f. prakt. Chem. 66, 321 (1902); ferner 71, 76.

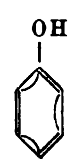
Welche Art von Anlagerung eintritt, hängt von Umständen ab, die größtenteils noch unbekannt sind.

Denkt man sich nun noch nach *Armstrong* (Journ. Chem. Soc. 1887, S. 258) die Substitution in der o-p-Reihe als Additionsvorgang mit darauf folgender Abspaltung, so ist das *gleichzeitige* Auftreten von o- und p-Derivaten leicht zu erklären.

Betrachten wir nun die einzelnen Benzolderivate im Lichte der *Thiele*schen Theorie.

Das Phenol.

So wie wir es gewöhnlich schreiben, hat Phenol die Formel:



Obwohl es einen gesättigten Benzolkern enthält, ist es ein eminent reaktionsfähiger Körper. Diese Reaktionsfähigkeit wird erst vermindert, wenn der am Hydroxyl befindliche Wasserstoff durch einen Substituenten wie Alkyl, Acetyl usw. ersetzt ist. Nun wissen wir, daß die im Phenol vorkommende Gruppierung C=C.OH in der Fettreihe leicht in das gesättigte System CH–C=O übergeht. Denkt man sich nun dieselbe Umlagerung beim Phenol vor sich gehend, so kann das in zweierlei Weise geschehen und dementsprechend zu zwei neuen Atomgruppierungen führen:

Beide Formen haben Partialvalenzen und müssen deshalb Reaktionsfähigkeit zeigen. Es hindert uns nun nichts, anzunehmen, daß die Hydroxylform des freien Phenols durch Atomschwingungen innerhalb des Moleküls sich vorübergehend in die tautomeren Formen mit Partialvalenzen verwandelt und daß davon die Reaktionsfähigkeit abhängt.

Analoges gilt natürlich für die mehrwertigen Phenole.

Hydrierung der Benzolcarbonsäuren.

Die Benzolcarbonsäuren enthalten C=O direkt an eine Doppelbindung des Kerns angelagert. Wir erhalten somit den Fall gekreuzter Doppelbindungen (s. S. 57):

OH
|
C=O·····
1
2

Dadurch bleibt eine ganze Partialvalenz an Sauerstoff und eine kleinere am Kohlenstoffatom 2. Wie müßte nun die Reduktion der Phthalsäuren im Sinne der Thieleschen Theorie verlaufen? Sehen wir von den kleinen Partialvalenzen ab, so hätten wir die Formeln der o- und p-Terephthalsäure folgendermaßen zu schreiben:

OH
|
C=O····
C=O···
|
OH

OH
|
C=O···
C=O····
|
OH

Bei der Reduktion erfolgte somit der Angriff am Sauerstoff und durch entsprechende Umwandlung müßten, da wir fortlaufende Systeme doppelter Bindungen haben, primär folgende Verbindungen entstehen:

C<OH OH
C<OH OH

C<OH OH
HO HO>C

die sich aber sofort umlagern zu:

<COOH H
<H COOH

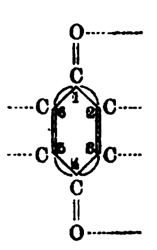
und

<COOH H
HOOC H>

In der Tat wurde dieser Reduktionsverlauf auch beobachtet. Analog ist es beim Terephthalaldehyd, nur wird dieser viel leichter reduziert, weil seine Carbonyle als Aldehydcarbonyle weniger widerstandsfähig gegen Reduktionsmittel sind.

Chinon und chinoide Verbindungen.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß in den Chinonen gewisse Kernwasserstoffatome leicht beweglich geworden sind[1]). Die üblichen Benzolformeln vermögen das nicht gut auszudrücken. Erteilt man dem Chinon die Ketoformel, so erhält man im Sinne der Theorie von den Partialvalenzen folgendes Bild:



Wir sehen an den zwei Sauerstoffatomen zwei ganze, an den Kohlenstoffatomen 2, 3, 5 und 6 vier kleine Partialvalenzen, während die Affinitätsreste an den Atomen 1 und 4 völlig verbraucht sind. An diesen letzteren Kohlenstoffatomen können somit die Additionen nicht einsetzen. Wenn aber Atome oder Atomgruppen mit Chinon reagieren, so wird der Verlauf ihrer Addition in sehr hohem Grade von ihrer Natur abhängen. Wasserstoff wird in erster Linie am Sauerstoff angreifen und so Hydrochinon erzeugen. Halogen aber wird sich an Kohlenstoff begeben und primär ein Additionsprodukt der Formel

```
             O·····
             ‖
             C
 Hal.>C ⁄  ⁀⁀ C
 H              ‖
 H              ‖
 Hal.>C ⁀⁀ ⁄  C
             C
             ‖
             O·····
```

---

1) Vgl. Kehrmann, Ber. 31, 978 (1898).

liefern. Nun sind aber die Affinitätsreste an den Kohlenstoffatomen 2 und 3 verschwunden, da sich vollwertige konjugierte Doppelbindungen gebildet haben, und darum könnte jetzt die Addition eines zweiten Moleküls nicht mehr mit der Leichtigkeit möglich sein wie vorher. Das ist in der Tat der Fall [1]).

Wenn Wasserstoff auf Chinon einwirkt, so findet er seinen günstigsten Angriffspunkt an den Sauerstoffatomen:

O OH

O OH

Daß das entstehende Hydrochinon mit Wasserstoff nicht mehr leicht reagieren kann, ist nach obiger Formel ohne weiteres verständlich.

Bei der Addition von Halogenwasserstoff an Chinon wird der Wasserstoff am Sauerstoff, das Halogen am Kohlenstoff angreifen und so interpretiert Thiele diese Reaktion wie folgt:

O H OH OH

H + Cl = H Cl → Cl

O O OH

Da der Stickstoff keine Neigung hat, sich mit Sauerstoff direkt zu verbinden, so wird sich Anilin analog wie Salzsäure an Chinon anlagern und es wird die Verbindung

OH

NHC_6H_5

OH

primär entstehen müssen, die sich dann weiter verändert.

---

1) Nef, Journ. f. prakt. Chem. **42**, 182.

Denkt man sich den Sauerstoff des Chinons ganz oder teilweise durch =N oder =C ersetzt, so entstehen die Typen:

die sich in vielen Farbstoffen vorfinden. Nach dieser Analogie kann man erwarten, daß sich bei diesen Farbstoffen die Einwirkung gewisser Agenzien analog vollzieht wie beim Chinon, z. B. die Einwirkung von schwefliger Säure auf Chinondiimid:

Wir verstehen es so, warum sich eine Sulfosäure des p-Phenylendiamins bilden muß.

Eine nur wenig andere Formel wie Thiele erteilte Th. Posner[1]) dem Chinon. Durch Einwirkung von Thiophenol auf Chinon entsteht ein Additionsprodukt von 2 Mol. Thiophenol auf 1 Mol. Chinon, dem Posner auf Grund einer Experimentaluntersuchung folgende tautomeren Formeln erteilt:

Andere Verbindungen mit beweglichem Wasserstoffatom, besonders Phenole, begeben sich bei der Addition an Chinon an dieselben Stellungen. Mit Rücksicht auf eine einheitliche Interpretierung macht nun Posner eine etwas andere Annahme über die Absättigung der Partialvalenzen wie Thiele. Während dieser

---

[1]) Liebigs Ann. **336**, 106 (1904); siehe auch Journ. f. prakt. Chem. **83**, 471 (1911).

annimmt, daß die Kohlenstoffatome 1 und 4 ihre Partialvalenzen nach zwei Seiten, also nach 2 und 6 bzw. 3 und 5 absättigen, zieht Posner es vor, anzunehmen, daß eine solche Teilung der Partialvalenz nicht stattfindet, sondern daß sich die Partialvalenz nur nach einer Seite ausgleicht, also entweder nach 2 oder 6 bzw. 5 oder 3. So entstehen die gleichwertigen Formeln:

In ihnen sind zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen, deren jede für sich einen Komplex addiert, z. B.:

+ 2 HX =

Diese Additionsverbindung kann nur in dieser Enol- oder aber in der tautomeren Ketoform existieren, denn bei beiden Formen:

Enolform Ketoform

sind Anzahl und der Sättigungszustand der Partialaffinitäten gleich. Stark farbigen Verbindungen wird man die Ketoform zuerteilen.

Wenn sich Halogenwasserstoff, Anilin u. a. Körper an Chinon addieren, so findet primär Anlagerung in analoger Weise statt, wie es obige Gleichung ausdrückt, sekundär findet dann noch eine Entfernung von Wasserstoffatomen statt, wobei wahre Benzolderivate, z. B. Dihalogenhydrochinon, Dianilinochinon gebildet werden.

Mit Hilfe der Anschauungen über Partialvalenzen konnte Meisenheimer[1]) auch gewisse Reaktionen aromatischer Nitro-

---

[1]) Liebigs Ann. 323, 219 und 241 (1902).

körper dem Verständnis näher bringen, für die man früher keine rechte Erklärung wußte. Schon lange war es bekannt, daß z. B. Trinitrobenzol und ähnliche Verbindungen sich in Alkalien unter Salzbildung lösen. Arbeitete man mit methylalkoholischem Kali, so erhielt man häufig isolierbare Salze, die aber stets die Bestandteile des Methylalkohols enthielten. Über die Konstitution dieser Salze hat man verschiedene Ansichten geäußert, aber die von Meisenheimer dürfte nach dem augenblicklichen Stande der Frage die meiste Wahrscheinlichkeit haben. Er zeigte, daß bei aromatischen Nitrokörpern die Fähigkeit, Kaliumalkoholat zu addieren, hervortritt, wenn durch geeignete Substitution der Ausgleich der Partialvalenzen vermindert und so die Reaktionsfähigkeit an einem zur Nitrogruppe o- und p-ständigen Kohlenstoffatom erhöht wird. So sieht er z. B. das Einwirkungsprodukt von methylalkoholischem Kali auf s-Trinitrobenzol als Salz folgender Formel an:

H OCH_3

NO_2 NO_2

N=O

OK

Analoge Formeln stellt Meisenheimer (l. c.) für das Einwirkungsprodukt von methylalkoholischem Kali auf Trinitroanisol usw. auf. Eingehenderes folgt später beim Nitronaphthalin und Anthracen.

Auch Cyankalium reagiert mit höher nitrierten Derivaten des Benzols oder Naphthalins in ähnlicher Weise wie wässerige und alkoholische Kalilösung unter Bildung roter Salze. Die Produkte dieser Einwirkung formuliert Meisenheimer analog wie die obigen und erteilt z. B. dem Salz aus Cyankalium und Trinitrobenzol folgende Formel:

H CN

NO_2 NO_2

N=O

OK

Das Naphthalin.

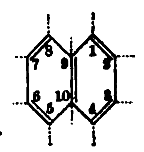
Nach der am meisten diskutierten Formel von E. Erlenmeyer sen.

```
      H   H
      C   C
  HC    C    CH
  |     ||    |
  HC    C    CH
      C   C
      H   H
```

besteht das Naphthalin aus zwei aneinandergelagerten Benzolkernen. Es müßte somit dem Benzol in seinem Verhalten sehr ähnlich sein.

Nun zeigte aber Bamberger, daß Naphthalin reaktionsfähiger ist als Benzol. Es addiert mit relativ großer Leichtigkeit zwei und vier Atome Wasserstoff, um dann aber einer weiteren Addition einen solchen Widerstand entgegenzusetzen, daß man glaubt, ein Benzolderivat vor sich zu haben. Wir haben früher (S. 33) ausgeführt, wie Bamberger durch seine Theorie potentieller Valenzsysteme eine Erklärung für diesen merkwürdigen Reduktionsverlauf zu geben suchte. Für seine weitere Beobachtung, daß der Angriff des Wasserstoffs usw. stets in den α-Stellungen erfolgt, konnte er keine Deutung finden. Hier vermag wieder Thieles Hypothese eine kausale Begründung zu geben.

In der Erlenmeyerschen Naphthalinformel müssen wir an sämtlichen zehn Kohlenstoffatomen Partialvalenzen annehmen:



Indem diese sich zu konjugierten Doppelbindungen vereinigen, werden die Partialvalenzen an 2, 3 und 6, 7 völlig kompensiert. Indessen reichen die Partialvalenzen von 9 und 10 nicht hin, um die an 1 und 8 bzw. 4 und 5 völlig abzusättigen. An 9 und 10 werden die Partialaffinitäten zweifelsohne völlig verbraucht, aber an 1 und 4, sowie an 5 und 8, also in den α-Stellungen,

müssen Affinitätsreste — nennen wir sie wieder „halbe" Partialvalenzen — übrigbleiben. Die Thielesche Formel für Naphthalin ist somit die folgende:

Diese halben Partialvalenzen bewirken es, daß die α-Stellungen leichter angegriffen werden als die anderen. Denken wir uns nun, daß sich zwei Atome Wasserstoff an Naphthalin anlagern, so werden sie entweder an 1 und 4 oder an 5 und 8 angreifen. Nehmen wir den ersten Fall, so haben wir das Beispiel einer 1,4-Addition bei konjugierter Kohlenstoffdoppelbindung:

H H H_2
8 9 + = 8 9
10 5 10 5
H H H_2

Dabei sind nun aber von 9 und 10 die Teilbeträge der Partialvalenzen frei geworden, welche früher nach 1 und 4 hin gesättigt waren. Diese Teilbeträge können sich dann mit denen, die an 8 und 5 sowieso noch frei sind, zu einer völlig inaktiven Doppelbindung vereinigen, und wir erhalten ein Dihydronaphthalin von der Formel:

H_2

H_2

in dem sich ein inaktiver Benzolring befindet. Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß das Molekül nur noch zwei Atome Wasserstoff leicht addieren kann. Damit ist nun nicht nur die Tatsache, daß die Reduktion stets in α-Stellung einsetzt, erklärt, sondern auch die Erfahrung, daß die leichte Additionsfähigkeit aufhört, wenn vier Atome Wasserstoff in den Naphthalinkern eingetreten sind. Die Thielesche Theorie erklärt also hier die ganze Erscheinung, während Bamberger sie nur zum Teil interpretieren konnte[1]).

[1]) Vgl. weiter Meisenheimer, Liebigs Ann. 323, 218 (1902).

Das Anthracen.

Nach der häufig angewendeten Formel des Anthracens mit einer Parabindung (siehe nebenstehende Formel) müßte dieser Kohlenwasserstoff ein sehr wenig reaktionsfähiger Körper sein, da er außer zwei inaktiven Benzolkernen nur einfache Bindungen enthält. Nun werden aber im Anthracen die Kohlenstoffatome 9 und 10 von einer ganzen Anzahl von Reagenzien leicht angegriffen.

Um diese Reaktionsfähigkeit auszudrücken, nimmt Thiele an, daß im Anthracen überhaupt keine Bindung zwischen den γ-Kohlenstoffatomen existiert, sondern daß sich vielmehr die vierte Valenz der Kohlenstoffatome 9 und 10 in Komponenten teilt, um die Partialvalenzen der benachbarten Benzoldoppelbindungen abzusättigen. Ein Teil dieser Partialvalenzen wird nun aber bereits von benachbarten Partialvalenzen paralysiert, und deshalb muß an den Kohlenstoffatomen 9 und 10 ein wesentlicher Betrag von Affinität übrigbleiben, die eben die Reaktionsfähigkeit jener Kohlenstoffatome verursacht. In der Tat findet die Einwirkung vieler Reagenzien, besonders niederer Stickoxyde, auf Anthracen in den Stellen 9 und 10[1]) statt. Darum erteilte Thiele[2]) dem Anthracen die nebenstehende Formel.

Mit Hilfe dieser Formel[3]) gelang es Meisenheimer, die Einwirkung von niederen Stickoxyden auf Anthracen in einer Weise aufzuklären, wie es auf Grund der früheren Formeln nicht möglich war.

---

[1]) Liebigs Ann. **323**, 205 (1902); **330**, 133 (1904). — [2]) Ebenda **306**, 141 (1899); vgl. auch K. H. Meyers neuere Arbeiten über das Anthracen. Liebigs Ann. **379**, 37 (1910); **396**, 133, 152, 166 (1912); ferner **420**, 113, 126, 134 (1920). — [3]) Neben dieser Formel wird neuerdings mehr und mehr eine zuerst von Armstrong benutzte o-chinoide Anthracenformel: den Betrachtungen zugrunde gelegt, die nach v. Auwers Ber. **53**, 941 (1920) auch spektrochemisch gut begründet ist.

In der Absicht, Nitroderivate des Anthracens zu gewinnen, ließen Liebermann und Lindemann[1]) nitrose Gase auf Anthracen einwirken. Je nach den Reaktionsbedingungen entstanden zwei verschiedene Produkte, die sie Salpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}NO_3H$ und Untersalpetersäureanthracen $C_{14}H_{10}N_2O_4$ nannten. Meisenheimer wies später nach[2]), daß diese Verbindungen Derivate des Anthracens sind, und daß ihnen folgende Konstitution zukommt:

Salpetersäureanthracen — Untersalpetersäureanthracen.

Beide Produkte geben beim Behandeln mit Natronlauge ein und dieselbe Verbindung, die Liebermann und Lindemann Nitrosoanthron nannten. Aus Untersuchungen von Meisenheimer[3]) und Dimroth[4]) ergab sich, daß Nitrosoanthron nichts anderes als ein Nitroanthracen von der Konstitution:

ist. Das gleiche Nitroanthracen erhielt später Perkin[5]), als er Nitroderivate des Anthracens, die er durch Nitrierung bei Gegenwart von Alkohol erhalten hatte, mit Alkali zersetzte.

Sowohl Liebermann und Lindemann als auch Perkin hatten bei obigen Reaktionen neben dem in Alkali unlöslichen Nitroanthracen alkalilösliche Nebenprodukte beobachtet. Die erstgenannten Forscher gaben ihrem Nebenprodukt die Formel $C_{14}H_{11}NO_3$ und nannten es Nitrosohydranthron, Perkin fand für seinen alkalilöslichen Körper die Formel $C_{14}H_9NO_3$ und gab ihm den Namen Pseudonitrosoanthron.

---

[1]) Ber. 13, 1584 (1880). — [2]) Ber. 33, 3547 (1900). — [3]) Ebenda. — [4]) Ber. 34, 219 (1901). — [5]) Journ. chem. Soc. 59, 634 (1891).

Meisenheimer stellte nun fest[1]), daß Nitrosohydranthron und Pseudonitrosoanthron identisch sind, daß der Verbindung Perkins Formel zukommt, und daß sie nichts anderes als Anthrachinonmonoxim

O

NOH

ist. Weiter zeigte Meisenheimer, daß man diesen Körper in beliebigen Mengen aus Nitroanthracen darstellen kann, wenn man dieses mit 10proz. methylalkoholischem Kali behandelt.

Wie kann nun aber die Verwandlung:

H → O

NO_2 NOH

durch die oben erwähnte einfache Reaktion vor sich gehen?

Man könnte annehmen, daß die Nitrogruppe intramolekular das Wasserstoffatom an 9 zu OH oxydiert und dabei selbst zu NO reduziert wird. So entstände die tautomere Form des Anthrachinonmonoxims. Dieser Reaktionsverlauf ist indessen höchst unwahrscheinlich, weil bei der Behandlung von Nitroanthracen mit z. B. methylalkoholischem Kali noch methoxylhaltige Nebenprodukte entstehen. Ja, man kann diese Nebenprodukte durch Abänderung der Reaktionsbedingungen zum Hauptprodukte machen. Schüttelt man Nitroanthracen mit methylalkoholischem Kali, so geht es in ein Kaliumsalz über, dem die Formel:

H OCH_3

NO_2K

Kaliumsalz des Nitromethoxyanthracens

zukommen muß.

---

[1]) Liebigs Ann. 323, 204 (1902).

Diesem Kaliumsalze liegt die Verbindung:

OCH_3 / NO_2

Nitromethoxyanthracen

zugrunde und kann aus ihm gewonnen werden.

Dieser Nitrokörper kann nun von neuem $KOCH_3$ addieren, wobei die Verbindung:

H_3CO OCH_3 / NO_2K

Kaliumsalz des Nitroanthrondimethylacetals

sich bildet.

Diese Reaktionen lassen sich nach Thieles Theorie leicht erklären:

1. Einwirkung nitroser Dämpfe auf Anthracen:

H, H + OH, NO_2 = H, OH, H, NO_2 + N_2O_3 → H, ONO, H, NO_2

Dihydronitroanthranol, d. i. Salpetersäureanthracen

Dihydronitroanthranylnitrit, d. i. Untersalpetersäureanthracen.

Ist nun Methylalkohol zugegen, so kann sich aus beiden durch Umsetzung von OH oder ONO mit $HOCH_3$ auch die Verbindung:

H, OCH_3, H, NO_2

Dihydronitroanthranolmethyläther

bilden.

Alle diese drei Verbindungen können nun durch Abspaltung von Wasser, salpetriger Säure oder Methylalkohol in Mononitroanthracen übergehen, dem im Sinne der Thieleschen Hypothese die Formel:

zukommen muß.

2. Bildung von Anthrachinonmonoxim und Nitroanthrondimethylacetal aus Mononitroanthracen:

[1]) Die bei der Reaktion nicht in Betracht kommenden konjugierten Bindungen sind hier weggelassen.

CH_3O OCH_3[1]

N·····

OK

verd. H_2SO_4 ⟶

O·····

[2]

N·····

OH

Phenanthren.

Im Phenanthren:

HC CH

führen Thieles Betrachtungen zu der Annahme, daß sich die Partialvalenzen der mittleren CH=CH-Gruppe nur unvollkommen absättigen können. Bekanntlich ist denn auch diese Gruppe sehr reaktionsfähig[3]).

Selbstverständlich lassen sich Thieles Hypothesen auch auf andere Ringsysteme übertragen, indessen können wir darauf hier nicht weiter eingehen.

Die konjugierten und die besprochenen Bindungssysteme drücken ihren Stempel oft auch in charakteristischer Weise den physikalischen Konstanten chemischer Verbindungen auf. Wir werden später bei den Kapiteln über Molekularrefraktion, Verbrennungswärme usw. hierauf noch zurückkommen.

Thieles Hypothese ist seit ihrem Erscheinen der Gegenstand lebhafter Erörterungen gewesen. Im Kreuzfeuer des Wider und Für ist, wie wir sahen, manches von ihrer ursprünglichen Gestalt abgefallen. Andererseits hat sie sich aber als bildungsfähig erwiesen und Interpretationen ermöglicht, die ohne sie nicht so einfach und plausibel zu geben waren, ja sie hat die Weiterentwickelung in Fluß gebracht und neuen Zielen zugeführt.

Bald nach ihrer Veröffentlichung wurden Versuche gemacht, alle die Erscheinungen, wegen deren Thiele seine Hypothese

---

1) Die bei der Reaktion nicht in Betracht kommenden konjugierten Bindungen sind hier weggelassen. — 2) Nähere Einzelheiten siehe l. c. und eine neuere Arbeit Liebigs Ann. **355**, 249 (1907). — 3) Siehe auch die Arbeiten von J. Schmidt und A. Werner, sowie deren Mitarbeiter, Ber. **33** und folgende Jahrgänge.

aufstellte, durch räumliche Vorstellungen zu erklären. Besonders E. Knoevenagel[1]) und E. Erlenmeyer jun.[2]) haben hier ausführliche Anschauungen entwickelt. In der ersten Auflage dieses Buches habe ich sie in übersichtlichem Auszug gegeben. Diesmal sind sie weggelassen, weil man sie inzwischen kaum benutzt und darum auch nicht weiter entwickelt hat. Alle diese stereochemischen Annahmen erfordern nämlich eine solche Anzahl von Spezialhypothesen über Atombewegungen usw., die sich nicht beweisen lassen, daß man sich fragen muß, ob vorläufig die Vorteile im richtigen Verhältnis zum Aufwand an Hypothesen stehen. Thieles Annahme von Partialvalenzen (Stellen disponibler freier Affinität) dürfte einstweilen noch die einfachste Arbeitshypothese bleiben, besonders wenn man bestimmtere Vorstellungen über die spezifische Verwandtschaft der Atome zueinander heranzieht, auf die wir später zu sprechen kommen.

Die zurzeit im Vordergrunde stehende theoretische Entwickelung ist eine Weiterbildung der Thieleschen Hypothese der Partialvalenzen, die vielfach von theoretischen Ansichten A. Werners ergänzt wird, die wir zunächst in ihren Grundzügen kennen lernen wollen.

V.

Alfred Werners Theorie.

Wie wir sahen, führten vergleichende Betrachtungen der organischen Verbindungen in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts zu der Annahme, daß die Affinität des Kohlenstoffs sich stets in vier Valenzen äußert, die a priori als vier getrennte Einzelkräfte am Atom vorhanden sind und nach bestimmten Richtungen des Raumes wirken. Diese Hypothese bot der Kritik viele Angriffspunkte, und im Jahre 1881 erhob A. Claus[3]) seine Stimme gegen sie: Es entspreche zwar völlig den Tatsachen, daß der Kohlenstoff in seinen Verbindungen in der Regel vierwertig fungiert, daß aber die chemische Affinität an seinem Atom von vornherein in vier Teile geteilt wäre, von denen jeder Teil für sich wirke, das sei eine ebenso unbegründete wie unnatürliche Hypothese.

---

[1]) E. Knoevenagel, Verhandl. des Naturhistor.-Mediz. Vereins zu Heidelberg **11**, 196 (1907); Liebigs Ann. **311**, 203 (1900); Ber. **36**, 2806 (1903). — [2]) E. Erlenmeyer, Liebigs Ann. **316**, 50 ff. — [3]) Ber. **14**, 432 (1881).

Im Gegensatz hierzu denkt sich Claus die gesamte Affinität des Kohlenstoffatoms ursprünglich als ein einheitliches Ganzes, das sich erst in seine Teile teilt, wenn das Atom mit anderen Atomen chemische Verbindungen eingeht, und je nach dem Werte der letzteren in eine verschiedene Anzahl von Teilen, die gleich oder verschieden groß sein können, zerfällt. In den Verbindungen CO_2 und CS_2 z. B. fungiere die chemische Energie nicht vier-, sondern zweiteilig, und weil die angelagerten Atome gleichartig sind, in zwei gleichen Funktionsteilen. Im COS aber sind beide Teile nicht gleich, sondern wegen der verschiedenen Natur der angelagerten Atome ungleich groß usw.

Aber diese und andere[1]) kritische Stimmen verhallten in dem Wettstreit der eifrig weiter forschenden organischen Chemiker, die das Kohlenstoffatom teils als Kugel mit tetraedrisch gerichteten Valenzen, teils als Tetraeder mit den Affinitäten in den vier Ecken oder Seiten[2]) ansahen und damit schöne Erfolge erzielten. Erst zehn Jahre später übernahm A. Werner den Grundgedanken von Claus in seine theoretischen Betrachtungen[3]), und es gelang ihm, eine Theorie zu schaffen, die in steigendem Maße Anerkennung fand, und durch die es möglich war, Verbindungen mit asymmetrischen Co-, Rh- und anderen Atomen darzustellen. Liegen auch die Haupterfolge der Wernerschen Theorie einstweilen noch auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, so hat es sich doch gezeigt, daß sein System auch auf die organischen Verbindungen übertragbar ist, und in neuester Zeit beginnt man auch von anderer Seite damit, seine Ansichten auf Probleme der organischen Chemie anzuwenden.

Nach Werner ist ein Atom ein bestimmter Raumteil einheitlicher Materie. Eine Annahme über die Gestalt der Atome macht dieser Forscher nicht, weil man annehmen muß, daß die Atome auch in den Molekülen in steter Bewegung sind. Dann tritt aber die Gestalt der Atome gegenüber den Raumgrenzen, in denen sich diese Bewegungen vollziehen, zurück und ist von untergeordneter Bedeutung. Für die Raumgrenzen aber nimmt Werner

---

[1]) Lossen, Liebigs Ann. **204**, 327 (1886); Ber. **20**, 3306 (1887). — [2]) Wunderlich, „Konfiguration organischer Moleküle". Würzburg 1886. — [3]) Vierteljahrsschr. d. naturf. Ges. in Zürich **36**, 129 (1891); ferner „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie". Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 2. Aufl., 1909, und 3. Aufl., 1913.

der Einfachheit halber Kugelgestalt an. An Stelle der gerichteten Einzelkräfte setzt Werner die Affinität und denkt sich diese als eine vom Zentrum des Atoms gleichmäßig nach allen Teilen seiner Oberfläche wirkende anziehende Kraft. Gesonderte Valenzteile bestehen a priori nicht. Beim Kohlenstoffatom hält Werner es für erwiesen, daß es sich höchstens mit vier anderen Atomen verbinden kann. Wenn nun vier Atome an ein Kohlenstoffatom herantreten, so werden sie sich derartig zu gruppieren suchen, daß zwischen ihnen und dem Kohlenstoffatom ein größtmöglicher Affinitätsaustausch eintreten kann. Zur Bindung jedes der vier anderen Atome wird ein bestimmter Affinitätsbetrag des Kohlenstoffatoms verwandt werden. Dieser ist auf einen bestimmten Kreisausschnitt der Oberfläche des Kohlenstoffatoms verteilt und heißt — ebenso wie die entsprechenden Ausschnitte auf den anderen Atomen — „Bindefläche". Die Größe der Bindefläche wechselt mit der Natur der Atome.

Die stabilste Atomgruppierung wird dann vorhanden sein, wenn die Bindeflächen der vier Atome auf der Oberfläche des Kohlenstoffatoms so groß als möglich sind, ohne sich auch nur teilweise zu decken. Fallen sie auch nur partiell übereinander, so findet eine Schwächung der gegenseitigen Bindefestigkeit statt.

Treten vier gleichartige Atome (z. B. Wasserstoff) an ein Kohlenstoffatom, so beansprucht jedes gleich viel Affinität. Die vier Bindeflächen werden gleich große Kreise sein, die sich berühren und deren Mittelpunkte (Valenzorte) sich in den Ecken eines regulären Tetraeders befinden. Diese Lage ist die stabilste, denn bei jeder Verschiebung tritt eine teilweise Überdeckung der Bindeflächen und damit eine Schwächung der Bindungen ein.

Werden nun die vier antretenden Gruppen mehr und mehr ungleich, wie in den typischen Formen $CR^{I}_{2}R^{II}_{2}$ und $CR^{I}R^{II}R^{III}_{2}$, so beanspruchen die Atome oder Atomgruppen $R^{I}R^{II}R^{III}$ verschieden große Bindeflächen und beim sogenannten asymmetrischen Kohlenstoffatom $CR^{I}R^{II}R^{III}R^{IV}$ ist jedes Atom mit einem verschieden großen Affinitätsbetrag an den Kohlenstoff gefesselt. Dadurch werden die Valenzorte mehr oder weniger aus den Ecken eines regulären Tetraeders verschoben, und so enthalten Moleküle der Form $CR^{I}R^{II}R^{III}R^{IV}$ die Substituenten an den Ecken eines asymmetrischen Tetraeders. Sie können also aus zwei enantiomorphen Konfigurationen bestehen. Trotz prinzipieller Verschiedenheiten

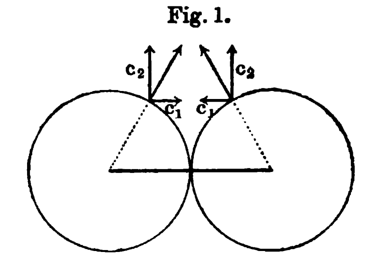
in den Grundannahmen und ohne Hilfshypothesen ergeben sich somit die gleichen Folgerungen für die räumliche Ausgestaltung der Moleküle.

Für die gegenseitigen Übergänge der Substanzen mit optischer und geometrischer Isomerie entwickelt Werner neue Gesichtspunkte, auf die hier nur hingewiesen werden kann [1].

Zunächst wollen wir nun die verschiedenen Bindungsarten der Kohlenstoffatome im Lichte der Wernerschen Theorie betrachten und sehen, ob das Verhältnis der Bindungsstärken durch sie den tatsächlichen Verhältnissen entsprechend zum Ausdruck kommt.

Bei sogenannter einfacher Bindung zweier Kohlenstoffatome, z. B. im System $a_3{>}C{-}C{<}a_3$, wird volle Absättigung der Affinität nur an den Berührungsstellen der beiden Kohlenstoffatome stattfinden. An den anderen Stellen der Bindesphäre kommt nur jene Komponente zur Geltung, welche der Verbindungsachse der Atome parallel ist (Fig. 1).

Fig. 1.



Schon bei einfacher Bindung ist somit ein Rest freier Affinität vorhanden, und E. Bloch [2]) berechnet unter gewissen Prämissen, daß dabei „die Menge der freibleibenden Affinität mehr als ein Drittel und weniger als die Hälfte der abgesättigten" beträgt [3]).

Sogenannte doppelte Kohlenstoffbindung bei z. B.

$$(a)_2\,C{=}C\,(a)_2\,{}^{4)}.$$

Nehmen wir an, daß sich die Substituenten a bereits ihre Affinitätsbeträge vorweggenommen haben, so bleibt der Rest für die Bindung der zwei Kohlenstoffatome. Dieser Rest ist größer als der bei einfacher Bindung, und Werner zerlegt ihn in zwei Teile, einen, der sich außerhalb der Bindungszone der Atome a a befindet (in Fig. 2 mit xx_1 bezeichnet), und einen zweiten, der in dem Segment zwischen dem a liegt (in Fig. 2 mit $\alpha\alpha_1$ bezeichnet).

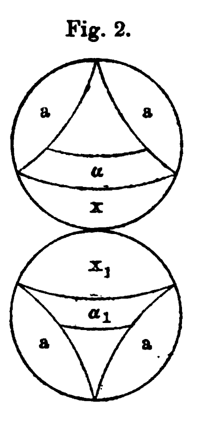
---

[1]) Beiträge usw., l. c., S. 138 ff. — [2]) A. Werner, Theorie des Kohlenstoffatoms, S. 14. Leipzig 1903. — [3]) A. Werner, Ber. 39, 1278 (1906). — [4]) A. Werner, Vierteljahrsschr. usw., S. 145 f.

Die Beträge auf xx_1 wirken so gleichmäßig, daß sich die beiden Atome um eine gemeinsame Achse drehen können. Aber die Beträge α und α_1, die nicht gleichmäßig verteilt sind, müssen unter Umständen diese freie Drehbarkeit hindern. Letzteres ist stereochemisch ohne Bedeutung. Nach Bloch (l. c., S. 18) läßt die sogenannte doppelte Bindung ebensoviel Affinität frei, als sie absättigt, und die Menge der freien Affinität ist bei ihr drei- bis viermal größer als bei einfacher Bindung.

Die sogenannte dreifache Bindung zweier Kohlenstoffatome, z. B. bei aC≡Ca, wird jenen Teil der Kugeloberfläche umfassen, den die Sphäre der einfachen Bindungen freiläßt. Sie umfaßt naturgemäß noch größere Affinitätsbeträge als die doppelte Bindung, und Bloch findet, daß bei ihr etwa doppelt so viel Affinität frei bleibt, als gesättigt wird, und die Menge der freien Affinität etwa doppelt so groß ist, als bei doppelter, und sechs- bis achtmal so groß, als bei einfacher Bindung.

Fig. 2.



Nach der Wernerschen Theorie wird somit mehr Affinität zur Erzeugung einer dreifachen und doppelten, als zur Bildung einer einfachen verbraucht. Man müßte deshalb auf einen festeren Zusammenhalt der Atome bei mehrfachen als bei einfachen Bindungen schließen, was mit der Reaktionsfähigkeit der mehrfachen Bindungen im Widerspruch zu stehen scheint. Indem Werner auf die Beständigkeit des Acetylens bei hoher Temperatur hinweist, unterscheidet er zwischen Beständigkeit und Reaktionsfähigkeit einer Verbindung. Wenn zwei Kohlenstoffatome sich einfach oder mehrfach binden, so wird nur am Berührungspunkt die ganze Kraft kompensiert, an allen anderen Punkten aber nur eine mehr oder weniger große Komponente c_1 zum Zusammenhalt wirksam sein (siehe die Fig. 1 auf S. 86). Die andere Komponente c_2 aber wirkt nach außen und kann andere Atome anziehen, also chemische Reaktionen veranlassen. Je mehr solcher Komponenten vorhanden sind, desto mehr Anziehungskraft ist wirksam, und man sieht leicht ein, daß dann die dreifache Bindung die reaktionsfähigste, die einfache Bindung die trägste sein muß. Aber ausdrücklich weist Werner darauf hin, daß in den

Körpern mit sogenannten einfachen und doppelten Bindungen den einfachen und doppelten Strichen je nach den Verbindungen verschiedene Affinitätsbeträge zukommen[1]).

Wenn sich nun mehr als zwei Kohlenstoffatome miteinander verbinden, so kann das in Form einer Kette oder eines Ringes geschehen. Hier gestalten sich die Verhältnisse im Lichte der Wernerschen Theorie folgendermaßen: Wenn die Kohlenstoff substituierenden Atome nicht oder nur wenig aufeinander wirken, so liegen die Valenzwerte nahezu auf den Ecken eines Tetraeders. Werden die betreffenden Atome aber gezwungen, andere als die von ihnen bevorzugten Valenzwerte anzunehmen, so tritt eine Schwächung der Bindefestigkeit ein. Letzteres ist bei manchen ringförmigen Bindungen der Fall. Der v. Baeyerschen Spannung im Molekül ringförmig konstituierter Verbindungen entspricht bei Werner das Bestreben der Atome, wieder in die Stellung des besten Affinitätsaustausches zu kommen. Das Spannungsgesetz v. Baeyers für die ringförmigen Kohlenstoffverbindungen behält für die Wernerschen Anschauungen im wesentlichen seine Gültigkeit[2]).

Was nun die größere Reaktionsfähigkeit anbetrifft, die benachbarte Wasserstoffatome unter dem Einfluß mehrfacher Bindungen erlangen, so führte Werner[3]) die Beweglichkeit des α-Wasserstoffatoms in Säuren mit der Gruppierung =CH.COOH auf folgendes zurück: Der Sauerstoff der Carboxylgruppe beansprucht auf dem zugehörigen Kohlenstoffatom einen relativ großen Raum. Die Carboxylgruppe kann sich deshalb nur mit einem geringen Quantum von Affinität an das benachbarte Kohlenstoffatom binden. Dies hat darum eine größere Menge von Affinität zur Verfügung, d. h. an ihm sind mehr ungesättigte Komponenten der Gesamtaffinität wirksam, die deshalb zutretende Atome leichter anziehen können als andere weniger begünstigte C-Atome. Da aber C=N usw. und besonders C=C analoge Wirkungen auf benachbarte Wasserstoffatome ausüben, wie C=O, so glaubt Bloch[4]), daß eine Erklärung dieser Erscheinungen auf diesem mehr stereochemischen Wege gar nicht versucht werden soll. Er schreibt vielmehr die größere Reaktionsfähigkeit jener Wasserstoffatome einem „acidifizierenden" Einfluß der nahen Doppelbindungen zu.

---

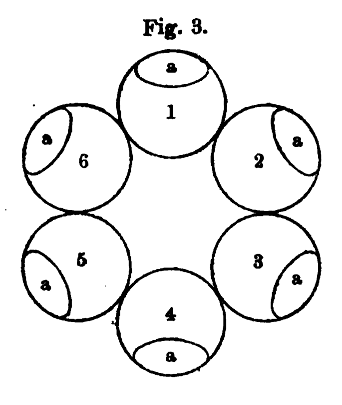
[1]) Ber. 39, 1278 und a. a. O. — [2]) Näheres Vierteljahrsschr., S. 152. — [3]) Beitr., l. c., S. 166. — [4]) Bloch, l. c., S. 25—26.

Bei benachbarten (sogenannten konjugierten) Doppelbindungen, z. B. =C=C—C=C=, ergeben Betrachtungen mit Werners Voraussetzungen, daß in der Mitte des Systems weniger freie Affinität vorhanden ist als an den Enden, und damit können die Erscheinungen analog erklärt werden, wie mit Thieles Partialvalenzen [1]).

Im Benzol sind auch bei Werner sechs Kohlenstoffatome ringförmig miteinander verbunden, und er gibt folgendes Bild für die Konstitution des Benzols (Fig. 3).

Dadurch, daß diese sechs Kohlenstoffatome sich in demselben Ringe befinden, kommt jedes in die Wirkungssphäre der Affinität sämtlicher anderen, und gleichzeitig wird auch ein Herausbewegen aus dieser Wirkungssphäre verhindert werden.

Fig. 3.



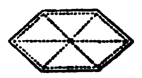
Wenn nun die Affinität vom Zentrum der Atome gleichmäßig nach deren Oberfläche wirkt, so können, wie aus der Figur ersichtlich ist, nicht nur zwischen den o-ständigen Kohlenstoffatomen erhebliche Affinitätsbeträge abgesättigt werden, sondern auch zwischen den in p-Stellung befindlichen Atomen. So erklärt Werner die nahe Übereinstimmung im Verhalten der o- und p-Isomeren. Über diesen Affinitätsaustausch der Kohlenstoffatome untereinander gibt Werner ein anschauliches Bild: „Man denke sich die von einem Kohlenstoffatom aus zur Wirkung kommende Affinität ähnlich einer Lichtemission, man nehme beispielsweise an, Atom 1 sei leuchtend und bestrahle die fünf anderen Atome. Alsdann werden die beiden in Orthostellung befindlichen Kohlenstoffatome 2 und 6 die größte, und zwar gleiche Menge Licht empfangen. Die Metakohlenstoffatome 3 und 5 werden dagegen durch die Orthokohlenstoffatome zum größten Teil in den Schatten gestellt und deshalb nur durch sehr wenig Licht beleuchtet, welches außerdem noch durch eine größere Entfernung abgeschwächt sein wird. Das Parakohlenstoffatom 4 endlich wird zwar eine bedeutende Lichtmenge empfangen, die

---

[1]) Bloch, l. c., S. 20.

Wirkung desselben wird aber durch eine noch größere Entfernung vom Atom 1 erheblich geschwächt sein [1])."

Der dieser Anschauung zugrunde liegenden Benzolformel gibt Werner folgende graphische Gestalt:



„Im Benzolmolekül sind die sechs Kohlenstoffatome in einer Ebene, die Wasserstoffatome vollkommen symmetrisch in derselben Ebene und außerhalb des Kohlenstoffringes angeordnet. o-ständige Kohlenstoffatome sind durch Affinitätsbeträge verbunden, die einen größeren Sättigungsgrad der Kohlenstoffatome bedingen, als gewöhnlichen Äthylenkohlenstoffatomen zukommt. Ferner sättigt jedes Kohlenstoffatom noch einen bestimmten Affinitätsbetrag des zu ihm p-ständigen Kohlenstoffatoms ab, im Sinne einer Nebenvalenzbindung (siehe diese weiter unten). Es ist ferner nicht ausgeschlossen, daß auch zwischen den m-ständigen Kohlenstoffatomen kleine Affinitätsbeträge abgesättigt werden [2])."

In Werners Benzolformel sind somit die Affinitätsverhältnisse so, daß man weder von einfacher, noch von doppelter oder diagonaler Bindung allein reden kann. Am nächsten kommt sie noch der zentrischen Formel. Später hat E. Bloch die Wernerschen Ansichten über das Benzol und seine Derivate noch erweitert und gibt eine umfassende Darstellung aller zugehörigen Erscheinungen im Lichte der Wernerschen Theorie.

Auf Grund der mitgeteilten Annahmen über die Affinität und ihren Ausgleich bei den Atomen versuchten A. Werner, P. Pfeiffer, E. Bloch u. a. die Beobachtungen auf den verschiedensten Gebieten der organischen Chemie zu interpretieren und auch für kompliziertere Verhältnisse Vorstellungen zu schaffen, die unabhängig von jenen Schranken sind, die die Strukturchemie vielfach zieht. Auf dieser Grundlage ist es Werner ja gerade möglich geworden (besonders in der unorganischen Chemie), jene Scheidewand, die die Strukturchemie zwischen sogenannten Atom- und Molekülverbindungen errichtet hatte, niederzulegen und Verbindungen, die man früher als mehr oder minder molekulare aufgefaßt hatte, atomistisch zu erklären.

---

[1]) l. c. — [2]) A. Werner, Kap. „Valenzlehre", S. 178 im Handwörterbuch der Naturwissenschaften 1915.

Nach Werner gibt es eben keine konstante, in Teilen wirksame Valenz, sondern die Atome der Elemente verteilen sich nach Maßgabe ihrer räumlichen und verwandtschaftlichen Verhältnisse gegenseitig in die Affinitätskraft. So entstehen zunächst Verbindungen erster Ordnung. Bei ihnen bleiben aber fast immer noch Komponenten der Affinität an einzelnen Atomen übrig, so daß auch solche Verbindungen, welche die Strukturchemie als gesättigte anspricht, in Werners Formeln noch Affinität zur Reaktion mit anderen Molekülen übrig haben[1]. Vermittelst solcher Affinitäten vermögen Verbindungen erster Ordnung miteinander zu solchen zweiter Ordnung zusammenzutreten. Um diese Verhältnisse systematisch zu behandeln, führt Werner neue Begriffe ein, die wir kurz besprechen müssen.

Um den Aufbau der Verbindungen erster zu solchen höherer Ordnung von einzelnen Zentralatomen aus verständlich zu machen, unterscheidet Werner zunächst zwischen Haupt- und Nebenvalenzen.

Die Hauptvalenzen entsprechen unseren gewöhnlichen Valenzen. Sie sind befähigt, solche einfache und zusammengesetzte Radikale miteinander zu verketten, die entweder als selbständige Ionen auftreten können, oder deren chemisches Bindevermögen mit demjenigen solcher Radikale äquivalent ist. Durch Hauptvalenzen können verbunden werden: Cl, Na, NO_2, CH_3 usw.

Die Nebenvalenzen, die Werner durch punktierte Linien kennzeichnet, entsprechen den Restaffinitäten, die die Bildung von Verbindungen höherer Ordnung verursachen. Durch sie werden solche Radikale miteinander vereinigt, die weder als selbständige einwertige Ionen wirken, noch mit solchen äquivalent sein können. Durch ihre Nebenvalenzen können sich vereinigen: $H_2O\cdots$, $H_3N\cdots$, $ClH\cdots$, $(CH_3)_3B\cdots$; $(CN)_2Fe\cdots$; $(CN)_3Fe\cdots$ usw.

Haupt- und Nebenvalenzen unterscheiden sich durch ihren verschiedenen Energiegehalt. Die Tatsachen zwingen zu der Annahme, daß den Hauptvalenzen stärkere Affinitätswirkungen entsprechen als den Nebenvalenzen. Ein prinzipieller Unterschied braucht deshalb zwischen Haupt- und Nebenvalenzen nicht zu bestehen, und Übergangsstufen zwischen beiden Valenzarten sind

---

[1]) Ber. 33, 1278.

denkbar. Beide dürften verschieden große Komponenten der gleichen Affinitätswirkung sein, und daß in der Tat eine gewisse Beziehung zwischen ihnen besteht, wird dadurch angedeutet, daß durch bestimmte Sättigung der einen Valenzart die andere geschwächt oder verstärkt wird.

Die Zahl der Hauptvalenzen, die an einem und demselben Atom zur Wirkung kommen können, ist nicht unveränderlich, sondern abhängig von der Natur der sich verbindenden Elementaratome. Mit dieser wechseln aber die Stärkeverhältnisse der Atombindungen in ziemlich weiten Grenzen, und so erklärt es sich, daß die Wertigkeit eines Atoms anderen gegenüber verschieden sein kann, daß also Eisen für Chlor höchstens dreiwertig ist, für Sauerstoff aber auch mehr als dreiwertig sein kann. Es gibt nun eine Maximalvalenzzahl, und diese kann aufgefaßt werden als die Resultante der Stärkeverhältnisse der miteinander wetteifernden Bindemöglichkeiten der Atome.

Obwohl zur Bildung von Nebenvalenzen nur relativ kleine Affinitätsbeträge erforderlich sind, gibt es nicht beliebig viele Nebenvalenzen für jedes Atom, sondern auch hier existiert für jedes Element ein Maximalwert. Um die Frage zu beantworten, welche Faktoren den Grenzwert der Nebenvalenzen bestimmen, müssen zunächst die Bedingungen betrachtet werden, unter denen die Absättigung der Valenzen erfolgen kann.

In unseren Struktur- und Stereoformeln nehmen wir an, daß die durch Valenzen miteinander verbundenen, nicht ionisierbaren Radikale einer chemischen Verbindung unmittelbar nebeneinander gelagert, direkt miteinander verbunden sind. Sie brauchen deshalb nicht unbeweglich aneinander zu haften, aber es darf kein anderes Atom den Raum zwischen beiden Atomen ganz oder teilweise ausfüllen. Denkt man sich nun an ein Zentralatom andere Atome durch Haupt- oder Nebenvalenzen gebunden, so ist es aus räumlichen Gründen klar, daß nur eine beschränkte Anzahl das Zentralatom berühren, d. h. in direkter Bindung mit ihm vereinigt sein kann. Den Raum, den diese direkt mit dem Zentralatom verbundenen Atome einnehmen, wollen wir die erste Sphäre des Zentralatoms nennen. Die Atome dieser ersten Sphäre können sich nun ihrerseits wieder mit anderen Atomen verbinden, welch letztere sich dann mit Rücksicht auf das Zentralatom in einer zweiten Sphäre befinden.

Die Zahl der Atome, die in der ersten Sphäre gelagert sein können, nennt Werner „Koordinationszahl". Der Maximalwert dieser Koordinationszahl ist ziemlich unabhängig von der Natur der mit dem Zentralatom verbundenen Elemente und in der Hauptsache abhängig von dem in der ersten Sphäre zur Verfügung stehenden Raume [1]).

Man erkennt den Maximalwert der Koordinationszahl eines Elementes aus der Zusammensetzung seiner konstitutionell sicher gestellten Verbindungen. Er ist für verschiedene Elemente oft verschieden, bei den meisten wird er durch die Zahl 6 ausgedrückt. Der Kohlenstoff hat aber die maximale Koordinationszahl 4. Dieser relativ niedrige Wert steht in Beziehung zur Stellung des Kohlenstoffs im periodischen System. Beim Kohlenstoff fällt die maximale Koordinationszahl mit der Hauptvalenzzahl zusammen, sonst ist sie in der Regel mit der Maximalzahl der Nebenvalenzen identisch.

Bemerkt sei noch, daß die Koordinationszahl in vielen Verbindungen nicht erreicht wird, in diesen Fällen spricht man von „koordinativ ungesättigten" Verbindungen.

Nebenvalenzen brauchen nun nicht nur im Sinne z. B. der Thieleschen Theorie an Körpern mit mehrfachen Bindungen aufzutreten. Auch an einfach gebundenen Atomen sind sie experimentell nachgewiesen. Als einer der ersten hat R. Anschütz [2]) auf sie aufmerksam gemacht, dann hat A. Werner ihre Existenz allgemeiner erwiesen. Nehmen wir an, das Atom Me wäre an andere Atome und auch durch einfache Bindung an X gekettet. Da die anderen Atome einen erheblichen Teil der Affinität von Me beanspruchen, so möge es in seiner Affinität gleichsam so geschwächt sein, daß es nicht mehr genug Verwandtschaftskraft übrig hat, um die Valenz, die X ihm bietet, vollständig abzusättigen. An X bleiben in der Verbindung dann gewisse Affinitätsbeträge unabgesättigt. In günstigen Fällen können diese Affinitätsbeträge eine solche Größe erreichen, daß sie als Nebenvalenzen wirksam werden und neue Verbindungen (Molekülverbindungen) z. B. MeX...A zu bilden imstande sind.

---

[1]) Sogenannte zweiwertige und dreiwertige Atome können aber an einem Zentralatom nur eine Koordinationsstelle besetzen. — [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 1904, Heft Nr. 32, sowie Liebigs Ann. 346, 397 ff. (1906).

Um diese Frage experimentell zu prüfen, hat A. Werner[1]) zunächst auf anorganischem Gebiet Verbindungen der allgemeinen Formel MeX_n untersucht, bei denen n den Maximalwert der Valenz ausdrückt, Verbindungen, die also formal als gesättigt erscheinen. Werner fand nun, daß die Halogenide: SCl_4, $SeCl_4$, PCl_5, PBr_5 u. a. leicht mit Chloriden wie $AuCl_3$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ u. a. zu salzartigen Additionsprodukten z. B. $Cl_3SCl.AuCl_3$; $Cl_3S.Cl.FeCl_3$; $(Cl_3SCl)_2.SnCl_4$ u. a. zusammentreten. Daraus folgt, daß je einem Halogenatom der erstgenannten Chloride in der Tat die Fähigkeit zukommt noch eine Nebenvalenz zu betätigen.

Wie mit anorganischen ist es auch mit organischen Halogenverbindungen. Schon lange hat man gefunden, daß Triphenylchlormethan $(C_6H_5)_3CCl$ sich mit zahlreichen Halogenverbindungen wie $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $SnCl_4$ u. a. zu Molekülverbindungen vereinigt und die Reaktionsfähigkeit des Chlors zeigte sich auch gegenüber Wasser, Alkoholen u. a. A. Werner konnte nun nachweisen, daß die Reaktionsfähigkeit nicht etwa durch den negativen Charakter der Phenyle bedingt ist [Tribenzoylbrommethan $(C_6H_5.CO)_3CBr$ hat ein indifferentes Halogenatom], sondern dadurch, daß der Triphenylmethylrest $(C_6H_5)_3C$ nur noch eine geschwächte 4. Valenz besitzt, die anderen Atomen nicht mehr so viel Valenz gleichsam abnehmen kann, daß die Affinitätskraft dieser Atome erschöpft ist. Bindet z. B. Triphenylmethyl Wasserstoff, so müßte dieser im Triphenylmethan noch reaktionsfähig sein und das ist tatsächlich der Fall, denn er bildet zahlreiche Additionsprodukte mit anderen Molekülen[2]). Bei der Betrachtung anderer Körper zeigte es sich allgemein, daß einfache Bindungen vielfach einen wechselnden Affinitätswert zeigen. Diese Ausführungen A. Werners haben bereits viele weitere theoretische Darlegungen ausgelöst, von denen wir besonders auf die neuesten von Siegfried Skraup[3]) verweisen.

Werner hat in der organischen Chemie besonders die Ammoniumverbindungen nach seinen Gesichtspunkten ausführlicher behandelt. Sie mögen deshalb hier als Beispiel gegeben werden.

---

[1]) Ber. **39**, 1278 (1905). — [2]) Ber. **39**, 1284 (1905). — [3]) Liebigs Ann. **419**, 1 ff. (1919) und Habilitationsschrift in Würzburg 1919.

Nach Werner hat das Chlorammonium weder die Formel $NH_3 . HCl$ (Molekularformel) noch $\overset{v}{N}H_4Cl$ (Valenzformel), sondern seine Bildung vollzieht sich wie folgt: Sowohl Ammoniak als auch Salzsäure haben noch Nebenvalenzen, ersteres am Stickstoff, letztere am Wasserstoff. Indem diese Nebenvalenzen sich binden, entsteht das Chlorammonium:

$$H_3N \cdots + \cdots HCl = H_3N \cdots HCl.$$

Das Chlor des Chlorammoniums zeigt in seinen Eigenschaften keine prinzipielle Verschiedenheit von denjenigen, die es als Ion in der Salzsäure hat. Man kann daraus schließen, daß die Bindung des Chlors an Wasserstoff im Chlorammonium noch ähnlich ist wie in der Salzsäure. Der Wasserstoff hat dagegen durch die Vereinigung mit dem NH_3 seinen Ionencharakter eingebüßt. An seine Stelle ist das Ammoniumion getreten.

Solche Verbindung höherer Ordnung nennt Werner Anlagerungsverbindungen[1]). Von ihnen verschieden ist eine zweite Gruppe, deren Bildung wir am Beispiel der Einwirkung organischer Halogenverbindungen auf Ammoniak oder Amine kennen lernen wollen.

Nehmen wir als Beispiel die Einwirkung von Jodmethyl auf Ammoniak. Der Kohlenstoff ist im Jodmethyl koordinativ gesättigt, denn die Koordinationszahl des Kohlenstoffs beträgt 4. Da also im Jodmethyl sämtliche Koordinationsstellen des Zentralelementes gesättigt sind, so kann die Vereinigung mit Ammoniak nur unter gleichzeitiger Verdrängung eines mit dem Kohlenstoff direkt verbundenen Atoms geschehen. Nach seinen veränderten Eigenschaften ist es das Jodatom, das die erste Sphäre des Zentralkohlenstoffs verlassen hat. Die sonst übliche Formulierungsart drückt den Vorgang wie folgt aus:

$$H_3C . J + \underset{H_3}{N} = H_3C . \underset{H_3}{N}J$$

und nimmt damit an, daß das Jod nunmehr am fünfwertigen Stickstoff sitzt. Das ist nach Werner eine durchaus willkürliche und falsche Annahme, und er setzt ihr folgende Anschauung entgegen[2]): Das Jodatom bleibt auch nach der Aufhebung

[1]) Näheres siehe A. Werner, „Neuere Anschauungen usw.“, 3. Aufl., in „Die Wissenschaft“, S. 96 ff. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1913. — [2]) „Neuere Anschauungen usw.“, 3. Aufl., S. 191 ff.

seiner direkten Bindung mit dem Kohlenstoff valenzchemisch diesem zugehörig, und das Stickstoffatom ist in den Additionsverbindungen durch eine Nebenvalenz an Kohlenstoff gebunden. Die Absättigung der Jodvalenz, die infolge der Besetzung sämtlicher Koordinationsstellen des Kohlenstoffs nicht mehr in der ersten Sphäre des Kohlenstoffs erfolgen kann, findet jetzt in einer außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Stellung statt[1])." Bildlich drückt Werner dies durch folgende Formulierung aus:

$$H_3CJ + NH_3 = J(H_3C \ldots NH_3).$$

So ist ersichtlich, daß das Jodatom nach der Vereinigung nicht mehr in direkter Bindung mit dem Kohlenstoffatom steht. Es muß somit andere Eigenschaften zeigen wie vorher, und solche in der zweiten Zone zum Zentralatom gelegenen Atome zeigen ein ausgeprägtes elektrolytisches Dissoziationsvermögen.

Unter diese Formulierung kann man sämtliche salzartige Verbindungen organischer Basen bringen, z. B.:

$X(H_3C \ldots NR_3)$,	$X(H_3C \ldots PR_3)$,	$X(H_3C \ldots AsR_3)$,	$X(H_3C \ldots SR_2)$
Ammoniumsalze	Phosphoniumsalze	Arsoniumsalze	Thioniumsalze

Solche Verbindungen höherer Ordnung nennt Werner aus naheliegenden Gründen „Einlagerungsverbindungen".

Man kann erwarten, daß „Einlagerungsverbindungen" sich in gewissen Fällen in „Anlagerungsverbindungen" umwandeln, und möglicherweise existiert auch eine Art von Tautomerie zwischen beiden Arten von Verbindungen höherer Ordnung:

$$J(H_3C \ldots \underset{H}{N}H_2) \rightleftarrows \underset{\vdots \atop HJ}{H_3C—NH_2}$$

Carboniumform — Hydroniumform

und analog:

$$HO(H_3C \ldots \underset{H}{N}H_2, \longrightarrow \underset{\vdots \atop HOH}{H_3C—NH_2}$$

Vielleicht existieren solche Isomere in Lösungen.

Isomerien dieser Art sind natürlich bei Tetraalkylammoniumverbindungen $X(H_3C \ldots NR_3)$ ausgeschlossen. Hier sind nur die Carboniumformen möglich.

---

[1]) „Neuere Anschauungen usw.", 3. Aufl., S. 191 ff.

Endlich mögen noch zwei Verbindungstypen, nämlich die Salze quaternärer, ungesättigter Basen und die Diazoniumsalze in Werners Anschauung beleuchtet werden.

Zu den Salzen quaternärer, ungesättigter Basen sind alle Verbindungen zu rechnen, die in ihrer Konstitution den Alkylchinoloniumsalzen und den Salzen der basischen Triphenylmethanfarbstoffe entsprechen. Diese Körper lassen sich nicht in stabile Ammoniumverbindungen überführen, sondern liefern unter Wanderung der Hydroxylgruppe Körper, die den Hydroniumbasen entsprechen. Ihre Bildung erklärt Werner wie folgt: Das dem Stickstoffatom benachbarte Kohlenstoffatom hat noch eine Koordinationsstelle frei. Die Hydroxylgruppe der aus dem Salz primär sich bildenden Base kann an diese freie Stelle wandern und in direkte Bindung mit dem Kohlenstoffatom treten. Dadurch kommt gleichzeitig ein neuer Affinitätsausgleich, indem die zentrische (doppelte) Bindung gelöst wird. Folgende Formeln verbildlichen den Vorgang:

$$J(H_3C \ldots N\langle\; \begin{matrix} \\ C & C \\ H & H \end{matrix} \;\rangle CH \longrightarrow HO(H_3C \ldots N\langle\; \begin{matrix} \\ C & C \\ H & H \end{matrix} \;\rangle CH$$

$$\longrightarrow H_3C.N\langle\; \begin{matrix} \\ C & C \\ HO\;\;H & H \end{matrix} \;\rangle CH$$

Analog ist es bei der Umwandlung der Salze der Triphenylmethanfarbstoffe [1]), und allgemein kann man für diese Reaktionen folgendes Schema geben:

$$J(H_3C \ldots NR_2 \searrow H \longrightarrow HO(H_3C \ldots NR_2 \searrow H \longrightarrow H_3C{-}NR_2 \cdots H.OH$$

Bei der Betrachtung der Diazoniumsalze macht Werner folgende Ausführungen [2]): Wollte man theoretisch einen Bildungsprozeß der Diazoniumsalze, der eine Übertragung der Entstehung

---

[1]) Vgl. A. Werner, „Neuere Anschauungen usw.", 1. Aufl., S. 146. — [2]) Liebigs Ann. 322, 290 (1902).

von Methylammoniumjodid aus Methyljodid und Ammoniak darstellen würde, entwickeln, so müßte er folgendermaßen geschrieben werden:

$$\begin{array}{l} C_6H_5J + \underset{\underset{N}{|||}}{N} = C_6H_5 \ldots \underset{\underset{N}{|||}}{N})J \end{array}$$

Die Betrachtung dieser Ableitung lehrt folgendes: Trotzdem das Benzolkohlenstoffatom, welches das Jodatom im Jodbenzol bindet, nach der Mehrzahl der Benzolformulierungen nur mit drei anderen Atomen verkettet ist, also nur drei Koordinationsstellen besetzt hat, so verhält es sich, wie der Funktionswechsel des Jodatoms beim Übergang in Benzoldiazoniumjodid zeigt, als ob es koordinativ gesättigt sei. Dieses Verhalten muß eine Folge der Konstitution des Benzols sein, dessen Ringkohlenstoffatome nur die ebene Koordinationszahl 3 zeigen können, weil die Befriedigung der Koordinationszahl 4 räumlich erfolgen müßte, was eine Auflösung der zentrischen Bindung und damit für das Ringsystem den Verlust der aromatischen Funktion zur Folge hätte. Dieses, von demjenigen der fettgebundenen abweichende Verhalten der Ringkohlenstoffatome wird dadurch noch eigenartiger, daß die mit denselben verbundenen Ringatome nicht befähigt sein können, die indirekte Bindung eines nicht zum Ringe gehörigen Atoms oder Radikals zu bewirken. Diese Bindungsverhältnisse der aromatischen Ringkohlenstoffatome werden deshalb sowohl den Koordinationsformeln der Diazoniumsalze, als auch denjenigen der Salze der Anilinbasen und der Jodoniumsalze ein bestimmtes Gepräge verleihen; dieses kann dahin zusammengefaßt werden, daß der durch die Valenzabsättigung zum Ringkohlenstoff gehörige negative Rest nicht durch Zwischenlagerung von Wasserstoff in die zweite Sphäre gedrängt wird, sondern durch Zwischenlagerung von anderen Atomen und Gruppen, wie z. B. von N, J, NH_3. Hierdurch ergeben sich folgende Formeln:

$$C_6H_5 \ldots \underset{\underset{N}{|||}}{N})J, \qquad C_6H_5 \ldots \underset{\underset{C_6H_5}{|}}{J})J, \qquad C_6H_5 \ldots NH_3)J,$$

die formal in den beiden ersten Fällen mit den gewöhnlichen Formulierungen übereinstimmen, valenzchemisch aber eine andere Bedeutung haben. Diese Formeln geben Aufschluß über den in bezug auf das Verhalten der gewöhnlichen Ammonium-, Phospho-

nium- und Thioniumverbindungen viel individueller ausgeprägten Charakter dieser Verbindungsklassen, der z. B. in der großen Unbeständigkeit der Salze der aromatischen Amine, in der Anlehnung des Charakters der Jodoniumsalze an denjenigen der Thalliumsalze usw. zum Ausdruck kommt."

VI.

Neuere und neueste Ansichten über die Natur der Valenz.

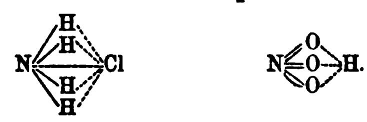
An Werners Theorie anschließend wollen wir dann noch einige neuere und neueste Auffassungen über das Wesen der Valenz kennen lernen, die von Hugo Kauffmann, Johannes Stark, Falk und Nelson u. a. entwickelt wurden.

Nach Hugo Kauffmann ist die Valenz nichts Ganzes, sie setzt sich vielmehr aus Teilen zusammen. Bei ihm ist die Valenz der Ausgangspunkt von Bündeln von Valenzlinien. Da, wo wir eine Linie als Valenz schreiben, setzt Kauffmann so viele Linien, als er Valenzteile annimmt. Die Valenz ist bei ihm also gleichsam zersplittert. Eine Valenz ist gemessen durch die Zahl der Valenzlinien, die von ihr auslaufen. In chemischen Bindungen sättigt jede Valenzlinie eines Atoms eine Valenzlinie eines anderen Atoms ab. Freie Enden gibt es darum bei Valenzlinien nicht, immer laufen die Linien gegenseitig zusammen. Sättigt also ein Teil einer Valenz irgend einen Teil einer anderen Valenz ab, so laufen von Valenz zu Valenz so viele Linien (räumlich) nebeneinander (ohne Kreuzung), als man Valenzteile annimmt. Es gibt danach mehr nach außen und mehr nach innen gelegene Valenzlinien. Diese Liniensysteme — wie gesagt Valenzlinien genannt — erfüllen den Raum ähnlich wie die Kraftlinien[1]). Ein von Valenzlinien erfüllter Raum heißt Valenzfeld. In jedem Molekül sind solche Valenzfelder vorhanden, und die äußersten Valenzlinien ragen dabei mehr oder weniger weit in die Umgebung hinaus[2]). Dies Hinausragen nennt Kauffmann Streuung, und an Stellen starker Streuung im Molekül nimmt

[1]) Valenzlinien und elektrische Kraftlinien sind aber nicht ohne weiteres dasselbe. Die ersteren werden zu den letzteren, wenn man ihren Verlauf durch eingeschobene Elektronen unterbricht, s. später und Valenzlehre, S. 531. — [2]) Dies bestätigt die Erfahrung, daß Körper mit Doppelbindungen ein größeres Molekularvolumen haben.

Kauffmann erhöhte Reaktionsfähigkeit an. Wenn z. B. eine Bindung zweier Atome leicht sprengbar ist, so hat das Molekül an dieser Stelle starke Streuung des Valenzfeldes. Doppelbindungen im gewöhnlichen Sinne sind darum im Sinne Kauffmanns Orte im Molekül, die durch mehr oder weniger stärkere Streuung ausgezeichnet sind als andere.

Man sieht, daß nach dieser Theorie das, was man Nebenvalenzen und Partialvalenzen nannte, identische Begriffe werden: Nebenvalenzen sind abgesplitterte Teile der Hauptvalenzen. Auch die Ionisierbarkeit der Bindungen hat ihre Ursache in Valenzzersplitterungen. Im Licht dieser Lehre von der Teilbarkeit der Valenz haben z. B. Salmiak und Salpetersäure folgende Formeln:



Was wir also Wechsel der Valenz nennen, erklärt Kauffmann durch eine andere Verteilung der Valenzlinien.

Die Hauptanwendungen der Kauffmannschen Theorie liegen auf dem Gebiet der Auxochromtheorie und werden dort besprochen.

Auf eine Hypothese, die O. Hinsberg auf breiter Grundlage entwickelt hat und die sogenannte „Valenzzentren“ in den Atomen der Elemente annimmt, kann diesmal nur verwiesen werden[1]).

Dagegen möchte ich alle Chemiker auf eine Theorie aufmerksam machen, die von Johannes Stark entwickelt und ausführlich dargestellt wurde[2]). Sie enthält eine physikalisch vertiefte Auffassung der Valenz und ermöglicht den Anschluß an die neuesten Entwickelungen in der Physik. Stark hat besonders in seinem Werke „Die Elektrizität im chemischen Atom“ die Wege gewiesen, auf denen man — auch auf dem Gebiet der organischen Chemie — die Erscheinungen erklären kann, und auch von chemischer Seite ist man mit Hilfe seiner Theorie zu wertvollen Ergebnissen gelangt[3]). Wir wollen daher die Grund-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **93**, 302; **94**, 179 (1916); **95**, 121; **96**, 166 (1917); **98**, 145 (1918); **99**, 232 (1919); Ber. d. D. Chem. Ges. **52**, 26 (1919). — [2]) Vgl. J. Stark, „Prinzipien der Atomdynamik“. Bd. I: Die elektr. Quanten. Leipzig 1910. Bd. II: Die elementare Strahlung und bes. Bd. III: Die Elektrizität im chemischen Atom. Leipzig, bei Hirzel. Ferner J. Stark, „Elektrische Spektralanalyse“. Leipzig 1914. — [3]) Vgl. bes. H. Pauly, Liebigs Ann. **383**, 254 (1911); Ber. **48**, 2010 (1895); Journ. prakt. Chem. **98**, 106 (1918).

züge der Starkschen Theorie im folgenden entwickeln und ihr wünschen, daß sie recht vielseitige Anwendung finden möge.

Durch praktische und theoretische Arbeiten von Faraday, Maxwell, Hertz und vielen anderen hat sich die Ansicht als gut begründet durchgesetzt, daß die Lichtenergie elektromagnetischer Natur ist. Alles deutet darauf hin, daß sie bei der Emission in letzter Linie ihren Ursprung hat in den elementaren elektromagnetischen Feldern einzelner elektrischer Quanten, und daß sie bei der Absorption auch in solche Felder hineingeht[1]).

Werden nun materielle Körper zur Ausstrahlung von Licht gebracht, so senden sie — besonders im Gaszustand — charakteristische Lichtwellen aus, die von Körper zu Körper verschieden lang sind. Nach der elektromagnetischen Lichttheorie müssen diese charakteristischen Lichtwellen, wie gesagt, von charakteristischen elektromagnetischen Quantenfeldern herrühren und in sie auch bei der Absorption hineingehen. Da die verschiedenen Körper sich durch ihre Moleküle und Atome unterscheiden, so können die elektromagnetischen Felder nur von den einzelnen Molekülen und Atomen herrühren. Das hat sich bei der eingehenden Untersuchung des Lichtumsatzes bestätigt: Die speziellen zeitlichen Perioden, in welchen diese elementaren Felder zu schwingen vermögen, sind identisch mit denjenigen der selektiv absorbierten oder emittierten Lichtwellen.

Um nun elektromagnetische Wellen zu erzeugen, müssen an ihrem Ursprung schwingende Körper, sogenannte Oszillatoren, vorhanden sein, und das Naheliegendste war anzunehmen, daß die Moleküle und Atome solche Oszillatoren enthalten. Schon lange waren die Physiker durch das Studium der Spektralanalyse, der Strahlungen der radioaktiven Substanzen usw. zu der Ansicht gekommen, daß die Atome zusammengesetzte Körper sein müssen. Das Studium der radioaktiven Substanzen führte zu einer Hypothese, die bei gewissen Elementen einen direkten Atomzerfall annimmt und die sich bisher überraschend gut bewährt hat. Die Erfahrungen auf diesen Gebieten führten in der Verallgemeinerung unter anderem zu folgenden Annahmen:

1. Aus verschiedenen chemischen Individuen lassen sich kleine, negativ elektrisch geladene Partikelchen gleicher Art abspalten,

---

[1]) Vgl. Anm. 2 auf voriger Seite.

deren Masse etwa $^1/_{1700}$ der eines Wasserstoffatoms beträgt und deren Ladung sich auf $4,7 \times 10^{-10}$ elektrostatische Einheiten beläuft. Diese kleinen elektrischen Massen heißen Elektronen.

2. Solche aus den verschiedensten chemischen Individuen abtrennbaren Elektronen sind untereinander identisch an Masse und Ladung. Der Durchmesser eines Elektrons beträgt 1×10^{-13}, während der Durchmesser eines Atoms ungefähr 2×10^{-8} ist.

3. Nachdem aus einem chemischen Atom ein oder mehrere Elektronen abgespalten sind, bleibt ein Rest übrig, der eine äquivalente positive Ladung besitzt (positives Ion, Archion). Die Masse dieses positiv geladenen Restes hat die Größenordnung eines Atoms. Bisher ist es noch nicht gelungen, die positive Ladung von diesem Rest zu entfernen, ohne das ganze Individuum zu vernichten[1]). Die positiven Reste aus verschiedenen Atomen sind somit verschieden voneinander.

Während man also aus verschiedenartigen Körpern identische Elektronen abspalten kann, gelingt es nicht, daraus identische positive Quanten zu gewinnen.

Man muß nach diesen Erkenntnissen annehmen, daß in den Atomen der Körper Elektronen mit positiv geladenen Resten (Archionen) verbunden sind, daß die Atome aus ihnen bestehen. Es ist nicht ausgeschlossen, daß die positiven Reste auch aus Elektronen aufgebaut sind. Bisher hat man aber noch keine sicheren Anhaltspunkte dafür gewinnen können. Die positive Ladung eines Archions ist nach Stark nicht gleichmäßig durch das Atom verteilt, sondern hat ihren Sitz in einer bestimmten Partie des Atoms, nämlich in dem positiven Quantum, von dem das negative Elektron fortgenommen wurde, das seine Ladung nach außen kompensierte.

Die positiven und negativen Quanten dürften somit Teile der chemischen Atome sein und im Inneren und auf der Oberfläche derselben miteinander verbunden vorkommen. Wird aus dieser Vereinigung ein elektrisches Quantum abgetrennt, so entstehen ein positives und ein negatives Ion.

Stark nimmt an, daß sich die elektrischen Quanten innerhalb eines chemischen Atoms in gewissen Rahmen ohne Zusammenstoß

---

[1]) Spaltet sich z. B. positive Elektrizität in Form von α-Strahlen ab, so hat das bei radioaktiven Substanzen eine Umwandlung des Atoms in ein anderes zur Folge.

bewegen können. Dann sind im chemischen Atom elementare widerstandslose Stromkreise (elektrische Felder) vorhanden. Dadurch entstehen natürlich wieder magnetische Felder um die Quantenstromkreise.

An der Oberfläche der Atome müssen deshalb neben elektrischen auch magnetische Kräfte vorkommen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheinen die magnetischen Kräfte im Vergleich mit den elektrischen gering zu sein. Ob sie eine Rolle bei der Anziehung und dem Zusammenhalt der Atome spielen, ist zweifelhaft. Ausgeschlossen ist ihre Mitwirkung nicht. Nach Berechnungen von Stark kann die Gravitationskraft zwischen den Atomen eines Moleküls neben der elektrischen Kraft vernachlässigt werden.

Nach J. Stark ist nun ein chemisch reagierendes Atom folgendermaßen konstituiert[1]). Es besteht erstens aus dem eigentlichen Atom, das an seiner Oberfläche ausgedehnte positive Sphären besitzt, und zweitens dem Atom gegenüberstehend oder auf seiner Oberfläche liegend, ein oder mehrere Elektronen, deren Masse also im Vergleich zu der des Atoms klein ist. Von einem solchen Elektron an der Atomoberfläche strahlen elektrische Kraftlinien aus und laufen nach positiven Quanten im chemischen Atom. An der Oberfläche eines Atoms befindet sich also ein elektrisches Kraftlinienfeld.

Die einzelnen Atomarten unterscheiden sich nun außer durch die Zahl der an ihrer Oberfläche vorhandenen Elektronen noch durch den Abstand dieser Elektronen von der Atomoberfläche, die Ausbreitung der von ihnen ausgehenden Kraftlinien, die Ausdehnung der positiv geladenen Flächen, nach denen sie laufen u. a. Dabei können an einer Atomoberfläche auch Elektronen in verschiedenen Abständen vom Atomzentrum und von verschiedenen Kraftfeldern vorkommen[2]).

---

[1]) Verschieden von Starks Atommodell ist das von Rutherford und Bohr (Phil. Mag. **21**, 669 (1912); **25**, 10 (1913), ferner Bde. **26**—**30**, das in der Lehre von der Radioaktivität die Hauptrolle spielt. Es steht zurzeit im Vordergrund der Betrachtungen, indessen bietet es der Kritik erhebliche Angriffspunkte. Vergleiche: J. Stark, „Elektrische Spektralanalyse", Leipzig 1914, S. 116 ff.; Jahrb. d. Radioakt. **14**, 139 ff.; ferner J. Beckenkamp, „Leitfaden der Kristallographie", 1919, S. 395; vgl. auch L. Zehnder, „Über den Atombau"; Verhandl. d. D. Phys. Ges. 1916, S. 324 und besonders das vorzügliche Werk von A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien". Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn, 1919. — [2]) Die Elektronen z. B., die die Linienserien in einem Spektrum verursachen, bilden einen Atomteil, der sich nur wenig an den chemischen Verbindungen der Oberflächen verschiedener Atome beteiligt. Für die Charakteristik der elektrischen Oberflächenstruktur eines chemischen Atoms sind die Valenzelektronen maßgebend. J. Stark, „Elektrische Spektralanalyse", 1914, S. 124.

Befindet sich ein Elektron an der Oberfläche eines chemischen Atoms in Ruhe, so ist die Resultierende aller an ihm angreifenden Kräfte Null. Denkt man sich aber ein Elektron aus seiner Ruhelage näher an den Atomrest herangebracht oder weiter von ihm entfernt, so entwickelt sich eine elektrische Kraft, die das Elektron in seine Ruhelage zurückzieht. Doch nimmt diese zurückziehende Kraft mit wachsender Entfernung nur bis zu einem Höchstwert zu, dann trennt sich das Elektron ab. Wird das Elektron aus seiner Ruhelage in einer Richtung senkrecht zur Symmetrieachse seines Kraftfeldes verschoben, so wird im allgemeinen auch eine zurücktreibende Kraft auftreten, doch ist auch der Fall denkbar, daß ein Elektron längs der ganzen Oberfläche ohne Widerstand verschiebbar ist (auf Niveauflächen).

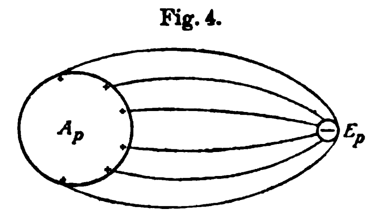
Nach Stark ist nun ein Atom kein so starres Gebilde, wie es in der Überlieferung vielfach aufgefaßt wird. Jede Verschiebung eines Oberflächenelektrons aus seiner Ruhelage hat Änderungen seines elektrischen Kraftfeldes, der relativen Lage seiner positiven Flächen und damit eine Änderung des Zustandes im Innern des Atomrestes zur Folge. Jeder Lage eines Oberflächenelektrons entspricht somit ein bestimmter Zustand des Atomrestes. Im neutralen Atom ist ein Zustand des Gleichgewichts ohne die Mitwirkung einer äußeren Kraft vorhanden. Bei jeder Verschiebung des Oberflächenelektrons aus seiner Ruhelage (z. B. durch chemische Einwirkung eines anderen Atoms) tritt eine Änderung des Gleichgewichtszustandes im System Oberflächenelektron - Atomrest ein.

Solche nahe der Oberfläche des Atoms befindliche Elektronen sind es nun, die die Bindung eines Atoms an ein anderes vermitteln. Diese die Vereinigung der Atome bedingenden Elektronen nennt Stark Valenzelektronen. Sie üben diejenige Funktion im Molekül aus, für die sich die Chemiker den Begriff Valenz gebildet haben. Mehrwertig reagierende Stoffe haben natürlich mehrere Valenzelektronen in der Nähe der Oberfläche ihres Atoms. Mit Rücksicht auf das spektrale Verhalten chemischer Verbindungen, auf das wir später zu sprechen kommen, unterscheidet Stark verschiedene Arten von Valenzelektronen: ungesättigte, gesättigte und gelockerte. Wenn ein Valenzelektron nur an das ihm zugehörige Atom gebunden ist, nennt man es „ungesättigt“. Ist es durch seine Kraftlinien teilweise auch an ein anderes Atom

geheftet, so heißt es „gesättigt“. Nun kann es aber vorkommen, daß ein Valenzelektron zwar nur an sein eigenes Atom gekettet ist, daß es aber durch den Einfluß benachbarter Valenzelektronen von seiner ihm zukommenden Stelle auf dem Atom weggedrängt wird. Solche Elektronen nennt Stark „gelockerte“ Valenzelektronen.

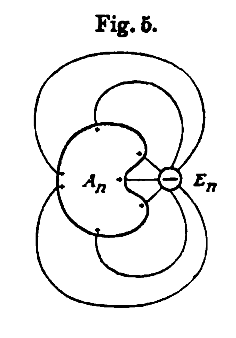
Als Valenzzahl eines chemischen Elements bezeichnet J. Stark die Zahl der an der Oberfläche liegenden Valenzelektronen. Von den Valenzelektronen gehen elektrische Kraftlinien aus, die die Atome zu Molekülen vereinigen können. Das geschieht so, daß elektrische Kraftlinien zum Teil an positive Sphären des eigenen Atoms geheftet bleiben, zum Teil an positive Sphären fremder Atome sich ketten [1]).

Fig. 4.



Stark unterscheidet nun elektropositive, elektronegative und elektrozwiefache Atome. Elektropositiv ist ein Atom, d. h. ein Valenzfeld, wenn ein Valenzelektron von der positiven Fläche seines eigenen Atoms so weit entfernt liegt, daß die Entfernung der Größenordnung des Durchmessers des Atomrestes gleich oder überlegen ist. Fig. 4 gibt eine schematische Zeichnung des elektropositiven Valenzfeldes in einer Ebene durch Valenzelektron und Atomrest. Das Valenzelektron besitzt hier gleichsam eine ausgedehnte Ruhefläche, längs derer es bei einer Verschiebung keiner rücktreibenden Kraft unterliegt.

Fig. 5.



Anders ist es mit einem elektronegativen Atom oder Valenzfeld, wie es die Fig. 5 darstellt.

Hier ist der Abstand zwischen Valenzelektron und positiver Fläche klein im Verhältnis zum Durchmesser des Atomrestes. Die

---

[1]) Im gasförmigen Zustande verlaufen nach Stark alle Kraftlinien innermolekular. Im flüssigen und festen Zustande tritt ein Teil der Kraftlinien aus dem eigenen Molekül heraus, heftet sich an benachbarte Moleküle und bindet sie zu einem festen Aggregat zusammen.

positive Fläche ist weit über das Atom ausgedehnt, und weit ausholende, stark gebogene elektrische Kraftlinien laufen nach dem Valenzelektron. Die Oberfläche des Atomrestes ist hier eingebuchtet, um anzudeuten, daß das Valenzelektron eine sehr kleine, nach Starks Annahme punktförmige Ruhelage dem Atomrest gegenüber hat.

Elektropositive und elektronegative Atome besitzen nun verschiedene Fähigkeit, bei chemischen Einwirkungen fremde Elektronen und damit Atome zu binden. Das elektropositive Atom hat nur geringe Fähigkeit, ein fremdes Elektron zu fesseln, es bietet vielmehr die Kraftlinien seines eigenen Valenzelektrons zur Bindung nach außen an. Das elektronegative Atom dagegen hat ein sehr starkes Vermögen und Bestreben, fremde Elektronen an seine positive Fläche zu fesseln. „Für die Bindung nach außen ist am elektropositiven Atom das eigene Valenzelektron der maßgebende Atomteil, am elektronegativen Atom dagegen die eigene positive Fläche[1].“

Außer elektropositiven und elektronegativen Atomen nimmt dann Stark noch ein Zwischenglied zwischen beiden, das elektrozwiefache Atom bzw. Valenzfeld an. Es ist sowohl dem einen als auch dem anderen ähnlich. Sein Valenzfeld hat zwar wie das elektronegative Atom eine punktförmige Ruhelage, indessen ist es der rücktreibenden Kraft bei einer Verschiebung längs der Atomoberfläche viel weniger unterworfen als ausgesprochen elektronegative Atome. Seine positive Fläche vermag ein fremdes Elektron stärker als ein elektropositives und schwächer als ein elektronegatives an sich zu binden.

Analog wie ein können auch zwei, drei oder vier gleichartige Valenzelektronen an der Atomoberfläche vorkommen. Es entstehen dann Atome mit mehreren gleichartigen elektropositiven, elektronegativen oder elektrozwiefachen Valenzfeldern von den oben beschriebenen Eigenschaften. Statt der sonst üblichen Bezeichnungen ein- und mehrwertiger Atome nennt Stark ein Atom mit nur einem Valenzelektron an der Oberfläche einpolig, ein Atom mit zwei, drei oder vier Valenzelektronen zwei-, drei- oder vierpolig.

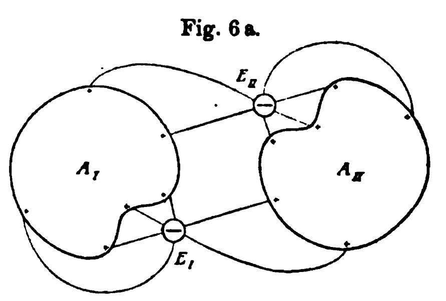
Der Kohlenstoff gehört zu den vorbildlich elektrozwiefachen Elementen. Sein Atom besitzt zudem vier gleichartige Valenz-

---

[1]) Stark, Die Elektrizität im chemischen Atom, S. 71.

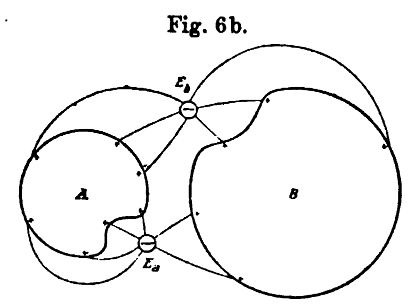
elektronen an seiner Oberfläche, ist also vierpolig. Vom dreipoligen Stickstoff und Phosphor nimmt über die zweipoligen Elemente Sauerstoff und Schwefel der elektronegative Charakter zu und erreicht in den einseitig elektronegativen Halogenen seinen Höhepunkt. Das Wasserstoffatom ist nach Stark elektrozwiefach, indessen überwiegen bei ihm die elektropositiven Eigenschaften die elektronegativen.

Fig. 6 a.



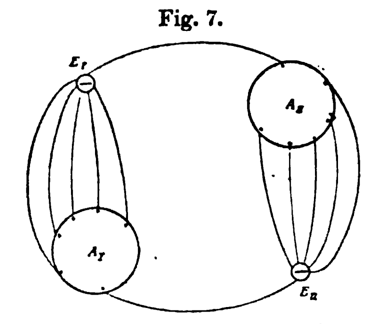
Einfache Bindung zwischen zwei elektronegativen gleichartigen Atomen A_I und A_{II}.

Fig. 6 b.



Einfache Bindung zwischen zwei ungleichartigen elektronegativen Atomen.

Fig. 7.



Einfache Bindung zwischen zwei gleichartigen 1-poligen elektropositiven Atomen.

Die gegenseitige einfache Bindung von elektropositiven, elektronegativen und elektrozwiefachen Atomen zu einem Molekül erfolgt nun nach Starks Annahme so, daß ein Valenzelektron seine Kraftlinien außer an sein eigenes auch zum Teil an andere Atome heftet. Gehen diese Kraftlinien von einem Valenzelektron nur nach einem einzigen fremden Atom, so heißt die Bindung einseitig. Sendet ein Valenzelektron eines Atoms aber nach mehreren anderen Atomen Kraftlinien aus, so spricht man von mehrseitiger Bindung. Bei einseitiger Bindung können zwei Atome durch Kraftlinien je eines Valenzelektrons verknüpft sein, dann liegt einfache Bindung vor. Zwei- und dreifache Bindung ist vorhanden, wenn zwei Atome durch je zwei oder drei Valenzelektronen verbunden sind.

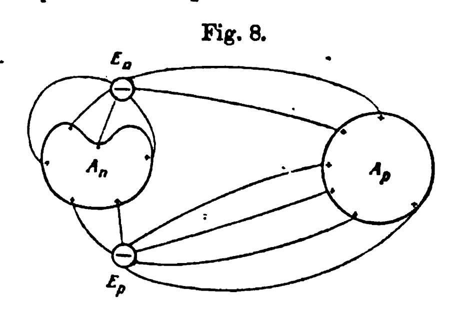
In den Figuren 6 und 7 liegen einige typische Fälle einfacher Verbindung zweier Atome vor.

In diesen Fällen findet eine nur geringfügige Verkürzung und Streckung der Kraftlinien statt, die die Zusammenlagerung zweier Atome mit sich bringt. Darum ist diese Verbindung zweier Atome schwach. Sie ist zudem schwächer bei der Verbindung elektropositiver als elektronegativer Elemente, was der Erfahrungstatsache Rechnung trägt, daß der Dampf elektropositiver Körper oft einatomig ist.

Die Verbindung eines elektronegativen Atoms A_n mit einem elektropositiven A_p wird durch Fig. 8 dargestellt.

Hier hat sich das elektronegative Atom A_n das Valenzelektron E_p des elektropositiven Atoms auf einen Abstand herangeholt, der kleiner ist als derjenige des Elektrons E_n von seinem eigenen Atom. Dadurch wird E_n aus seiner Ruhelage verschoben. Das Atom A_p und das System E_p—A_n—E_n sind um eine gemeinsame Achse drehbar. Wirkt nun eine Kraft auf die beiden Atome, die sie aus ihrer Gleichgewichtslage auf einen größeren Abstand verschiebt, so ändert sich sowohl der Abstand E_p von A_p als auch der des E_p von A_n, jedoch wird der Abstand E_p von A_p rascher größer als der Abstand E_p von A_n. Gleichzeitig wächst die Kraft E_p—A_p und die gleich große Kraft E_p—A_n. Wird die von außen einwirkende trennende Kraft größer, so vermehren sich auch die Abstände E_p von A_p und E_p von A_n, sowie die Kräfte E_p—A_p und E_p—A_n. Wird aber ein Höchstwert von E_p—A_p überschritten, so reißen die Kraftlinien zwischen E_p und A_p, und A_p und E_p fällt, der Kraft E_p—A_n folgend, auf A_n zurück. Analog geht es mit E_n. Sind die Valenzelektronen E_p und E_n von der elektropositiven Seite A_p in der einfachen Bindung A_p—A_n abgerissen, so entsteht ein positives Atomion und ein negatives Atomion. Nach dem Reißen der Bindungen E_p—A_p und E_n—A_p tritt eine Neuordnung der Kraftlinien sowohl in dem System E_p—A_n—E_n als auch an dem positiven Anion ein.

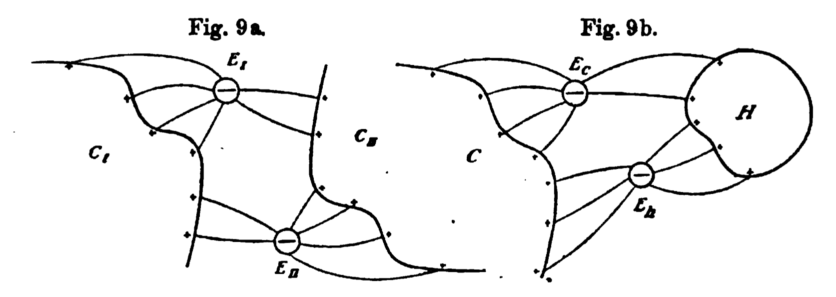
Fig. 8.



Was nun die Verbindung elektrozwiefacher Atome untereinander und mit elektropositiven und elektronegativen Atomen anbetrifft, so ist zu bedenken, daß das elektrozwiefache Valenzfeld zwischen dem elektropositiven und dem elektronegativen steht. Sein Valenzelektron hat einen größeren Abstand von der positiven Atomfläche als ein elektronegatives. Es besitzt zwar am unverbundenen Atom eine bestimmte Ruhelage, kann aber aus ihr nach irgend einer Richtung herausgeschoben werden, ohne daß die es zurückziehende Kraft rasch anwächst.

Die gegenseitige Bindung elektrozwiefacher Valenzfelder veranschaulicht **Stark** bei zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen und bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbindung folgendermaßen:

Fig. 9a. Fig. 9b.



In dieser Zeichnung ist wegen der Vierpoligkeit des Kohlenstoffatoms nur ein Schnitt durch das Feld eines einzigen Valenzelektrons gezeichnet, die anderen Valenzelektronen sind auf den Ecken eines Tetraeders angeordnet.

Hier ist jedes Valenzelektron aus seiner ursprünglichen Lage am vereinzelten Atom herausgeschoben und mit einem Teil seiner Kraftlinien zugleich an das eigene und das fremde Atom gebunden. Dabei ist die Bindung E_I nach C_{II} schwächer als die von E_I nach C_I, und eine äußere Kraft vermag die erstere Bindung ohne Ionisierung zu lösen. Im Vergleich zu den Teilfeldern $E_p—A_p$ und $E_n—A_p$ elektropositiver und elektronegativer Atome haben die Teilfelder der Bindungen elektrozwiefacher Atome $E_I—C_{II}$, $E_I—C_I$, $E_{II}—C_I$, $E_{II}—C_{II}$ usw. die Eigenschaft, alle angenähert gleich stark und gleich ausgedehnt zu sein. Darum neigen die C—C- und C—H-Bindungen von Kohlenwasserstoffen im Gegensatz zu denen elektropositiver und elektronegativer Atome nicht zu elektrolytischer Dissoziation. Diese Bindungen sind deshalb im Vergleich

mit anderen Bindungen, was Geschlossenheit anbetrifft, die vollkommensten chemischen Bindungen. Aus dieser Eigenschaft und aus der Vierpoligkeit des Kohlenstoffatoms leitet Stark die große Zahl und Mannigfaltigkeit der Kohlenwasserstoffe ab [1]).

Bindet sich ein elektrozwiefaches Atom (A_s) mit einem elektronegativen, so ist das Valenzfeld ähnlich dem zweier elektrozwiefachen Atome. Das elektrozwiefache bietet dem elektronegativen Valenzfelde ein ziemlich weitgehend verschiebbares Elektron dar, wofür sich die positive Fläche des elektrozwiefachen Feldes das Elektron eines elektronegativen Atoms mit ziemlicher Kraft heranholt, um die teilweise Loslösung des eigenen Elektrons wettzumachen. Bei dieser Kombination hat das Teilfeld E_n—A_s die kleinste Reißkraft und größte Länge und ist darum die schwache Seite der Bindung zwischen einem elektrozwiefachen und einem elektronegativen Atom; hier löst sich die Bindung unter dem Einfluß eines sich anlagernden Moleküls oder eines zwischenmolekularen Stoßes am leichtesten.

Die Bindung eines elektrozwiefachen Atoms mit einem elektropositiven ist von geringer Energie. Sie ist zwar in den Metallcarbiden durch die zwischenmolekulare Bindung des kristallinen Zustandes gestützt, im Zinkmethyl oder den Metallkohlenstoffverbindungen Schlenks ist sie aber gegen die molekulare Nähe elektronegativer Elemente überaus empfindlich, indem sie in dem Teilfelde E_s—A_p aufbricht und das Metallatom zur Verbindung mit einem elektronegativen freigibt.

Mehrfache Bindung. Im Lichte von Starks Hypothese kommt die doppelte Bindung zweier Atome dadurch zustande, daß sich an dem Bindefelde zwischen ihnen vier Valenzelektronen beteiligen, je zwei von jedem Atom. Dabei sendet jedes dieser beiden Valenzelektronen, die nicht in einer Ebene liegen, gleichzeitig Kraftlinien an die positive Fläche des eigenen und diejenige des fremden Atoms. Aus diesem Grunde ist das Kraftlinienfeld der doppelten Bindung nicht in einer Ebene zu veranschaulichen. Die folgenden Figuren 10a und 10b geben Schnitte durch zwei aufeinander senkrecht stehende Ebenen doppelt gebundener Kohlenstoffatome. Hier hält ein Valenzelektron des einen Atoms Kraftlinien an die positive Fläche zwischen zwei Valenzelektronen des anderen Atoms gebunden.

---

[1]) Die Elektrizität im chemischen Atom, S. 82.

Solche zwei doppelt gebundenen Atome sind nun nicht mehr wie einfach gebundene um eine verbindende Achse frei drehbar. Denn wollte man das Atom C_I in Fig. 10a um die Symmetrieachse des Bindefeldes drehen, während man C_{II} festhält, so würden die Kraftlinien der Valenzelektronen von C_I denjenigen der Elektronen von C_{II} genähert, so könnten sie sie nicht durchkreuzen, sondern müßten sich, um an ihnen außen herum vorbeizukommen, verlängern. Das hätte aber eine rasch anwachsende, rücktreibende

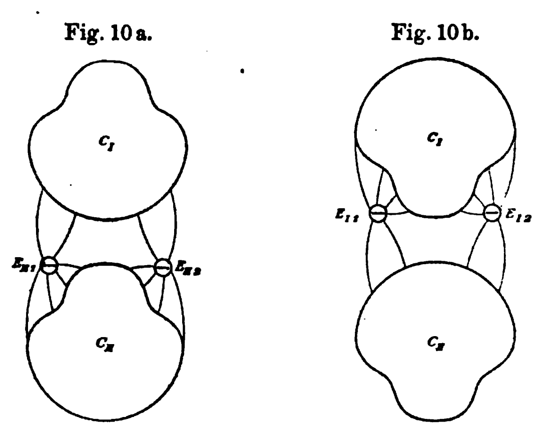


Fig. 10a. Fig. 10b.

Drehkraft zur Folge. Eine freie, d. h. voneinander unabhängige Drehbarkeit der Atome ist somit bei der doppelten Bindung aufgehoben, und darum sind hier geometrische Isomere, wie Fumar-Maleinsäure u. a. der allgemeinen Formeln:

$$\begin{array}{c} R_1\text{—}C\text{—}R_2 \\ \| \\ R_3\text{—}C\text{—}R_4 \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} R_2\text{—}C\text{—}R_1 \\ \| \\ R_3\text{—}C\text{—}R_4 \end{array}$$

möglich.

Die Betrachtung der Kraftfelder der doppelten im Vergleich mit der einfachen Bindung ergibt (s. J. Stark, l. c., Bd. III, S. 87) in Übereinstimmung mit der Erfahrung, daß das Feld der Doppelbindung viel mehr als das der einfachen Bindung dazu neigt, unter dem Einfluß der zwischenmolekularen Stöße aufzubrechen und mit den Valenzfeldern auf sie einwirkender Moleküle in Verbindung zu treten.

Die übliche Schreibweise der doppelten Bindung mit zwei Strichen ist nach Pauly und Stark als der normal stabile Grenzzustand anzusehen, der vorliegt, wenn die beiden Kohlenstoffatome

symmetrisch besetzt sind und das Molekül äußeren Einflüssen nicht ausgesetzt ist, wenn es sich also im Zustand der Ruhe befindet[1]).

Ursprünglich nahm J. Stark keine Doppelbindungen, sondern an deren Stelle neben der einfachen Bindung freie Valenzelektronen an. Auch damit hat Hermann Pauly[2]) wichtige theoretische Erklärungen von Reaktionen gefunden, die sich mit sämtlichen anderen Theorien nicht deuten ließen. In einer sehr gründlichen Untersuchung zeigten nämlich Pauly und v. Buttlar, daß die Aldehydgruppe in den Phenolaldehyden erheblich weniger reaktionsfähig ist als in anderen Aldehyden. Die Benzoinkondensation, die Reaktionen von Cannizzaro (intermolekulare Oxydation und Reduktion bei der Einwirkung von Alkali), Angeli (Bildung von Hydroxamsäuren), Claisen (Einwirkung von o-Ameisenäther), E. Fischer (Acetalisierung mit Alkohol und etwas HCl), Doebner (Naphthocinchonisäurereaktion), endlich die Fuchsinschwefligsäurereaktion erleiden bei den Oxyaldehyden Verlangsamungen, ja Störungen des normalen Verlaufes. Dabei ergab es sich, daß weniger das Vorhandensein der ganzen Hydroxylgruppe als vielmehr das des phenolischen Sauerstoffatoms in dieser Gruppe das maßgebende Moment ist. Pauly hat, um diese Erscheinung zu erklären, sämtliche neueren Theorien auf die Erscheinung angewandt, aber nur mit der elektroatomistischen Starks eine Lösung gefunden: In der älteren Starkschen Schreibweise mit einfachen Bindungen (⟷) und freien Valenzelektronen (—o) (s. S. 116), statt der Doppelbindung, kann der Aldehydrest nach Fig. 11 geschrieben werden. Ersetzt man nun darin den Wasserstoff durch eine OH-Gruppe, so haben wir das Bild nach Fig. 12.

Fig. 11.

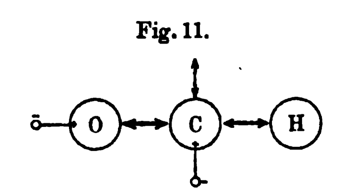
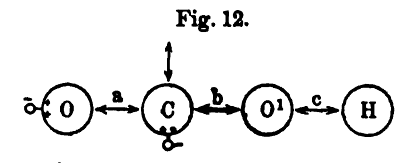


Fig. 12.

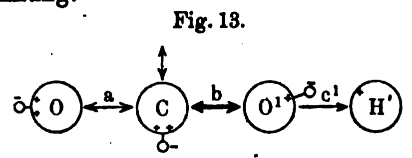


Hier ist die Bindung b zwischen C und dem Hydroxylsauerstoffatom stärker gezeichnet, um der Erfahrung Rechnung zu tragen,

[1]) Ber. 48, 2017 (1915). — [2]) Liebigs Ann. 383, 230 ff., 288 (1911); s. auch Ber. 48, 2010 (1915); Journ. f. prakt. Chem. 98, 106 (1918).

daß diese Bindung eine relativ sehr feste ist. Dadurch müssen aber die anderen an C und O sich befindenden Bindungen lockerer werden (was durch die schwächeren Pfeilstriche angedeutet sein mag). Im Sinne von Starks Theorie bedeutet das, daß die positiven Kraftfelder am Aldehydsauerstoff nicht mehr so stark durch die gesättigte Bindung a in Anspruch genommen sind und nun das gelockerte Valenzelektron stärker an sich ziehen können. Das hat zur Folge, daß die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls vermindert wird. Im Sinne des gleichen Gedankenganges liegt es aber, daß das (saure) Wasserstoffatom an O_1 nunmehr lockerer gebunden ist. Wenn das Lösungsmittel mitwirkt, kann es dabei in den Ionenzustand übergehen. Dann wird ein gesättigtes Valenzelektron von der positiven Sphäre des ihm zugehörigen Wasserstoffatoms losgelöst, bleibt aber an das Sauerstoffatom gebunden, etwa so, wie es die Zeichnung:

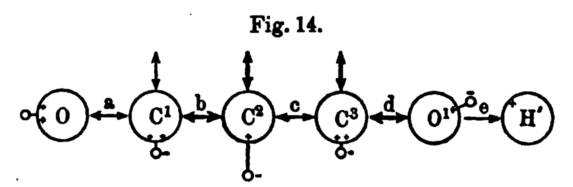
Fig. 13.



veranschaulicht, wobei der einfache Pfeil ausdrücken soll, daß Ionisation stattgefunden hat, also nur noch einseitige Bindung zwischen dem Wasserstoffion und dem Sauerstoff existiert.

Nun kann in den Oxyaldehyden die Atomgruppierung O=C–C=C–OH vorkommen, für die Pauly im Sinne der obigen Betrachtungen folgendes Bild ableitet:

Fig. 14.



„Die starke Bindung d zwischen dem Hydroxylsauerstoff O^1 und dem ungesättigten Kohlenstoff C^3 leitet einerseits die Ionisation des Wasserstoffs, andererseits ein Zurückziehen des gelockerten Valenzelektrons an C^3 ein, dessen negative Ladung von dem Sauerstoff stark in Anspruch genommen ist. Gleichzeitig wird die Bindung c zum nächsten Kohlenstoffatom C^2 schwächer,

wodurch an diesem stärkere Ladungen zu einer festeren Bindung an C^1 verfügbar werden, das nun seinerseits den Sauerstoff O weniger stark mehr anziehen kann, so daß dieser infolge der dadurch hervorgerufenen Verstärkung seiner positiven Felder sein gelockertes negatives Valenzelektron zurückzieht. Die Folge ist auch an diesem wieder verringerte Reaktionsfähigkeit. Natürlich gehen die Wirkungen von beiden Seiten aus, derart, daß auch die Bindung d durch die Einflüsse von der anderen Seite her weiter verstärkt wird."

Man sieht, wie die Bindefestigkeit in einer Kette von Kohlenstoffatomen abwechseln kann[1]) und das ist für Betrachtungen am Benzolkern (besonders bei der Substitution desselben) von großer Wichtigkeit. Denn die Natur der mit einer Kohlenstoffkette verknüpften anderen Atome ist natürlich auf die Bindeverhältnisse von Einfluß. Pauly hat bei Fig. 13 u. 14 abgeleitet, daß bei der Bindung mit Wasserstoff freie negative Valenzelektronen des Kohlenstoffs sich lockern, daß dagegen bei der Bindung des Kohlenstoffs an Chlor oder Sauerstoff freie Valenzelektronen stärker angezogen werden. Infolgedessen wird im ersten Falle der ungesättigte Charakter hervortreten, im letzteren Falle aber zurückgehen.

Bei der dreifachen Bindung wirken von jedem Atom je drei Valenzen mit, so daß sie sich aus sechs Valenzelektronen zusammensetzt. Stark denkt sich dabei die Anordnung so, daß je drei Elektronen des einen und je drei Elektronen des anderen Atoms in einer Ebene liegen, und diese beiden Ebenen befinden sich in einem gewissen Abstande voneinander. Die folgenden Figuren veranschaulichen die Verhältnisse im Stickstoffmolekül N≡N. Die Schnitte sind hier so gelegt, daß sie die drei Valenzelektronen des einen Atoms und dessen positive Fläche schneidet. Dabei liegt die Ebene der Fig. 15b in einigem Abstande über der Ebene der Fig. 15a, darum sind die nicht in der Zeichenebene liegenden Valenzelektronen und deren Kraftlinien punktiert gezeichnet. Auch hier gilt in bezug auf die freie Drehbarkeit der Atome das gleiche wie bei der doppelten Bindung. Aus der Betrachtung der Kraftfelder folgt auch hier, daß die dreifache Bin-

[1]) Zu ähnlichen Resultaten kam neuerdings Meerwein, A. 419, 121 durch Versuche.

dung unbeständiger sein muß als die einfache, daß sie aber weniger zu Umsetzungen mit anderen Molekülen neigt als die doppelte Bindung.

Auch aus den Kraftfeldern der Bindungen N=N, C≡N, CH_3 $.NH_2OH$ und anderen vermag Stark die Eigenschaften ihrer Verbindungen abzuleiten und er zeigt an einer Reihe von Beispielen, wieviel mehr Nuancen man nach seiner Theorie im chemischen Verhalten von Verbindungen erkennen kann, als nach der herrschenden Einzelkrafthypothese. Sein System erklärt alle Erscheinungen der Chemie, nicht nur der organischen, sondern auch die der unorganischen. Auf seine Ausführungen über Wechsel der Wertigkeit, Reaktion der innermolekularen, zwischenmolekularen Bindung und andere können wir nicht näher eingehen[1]).

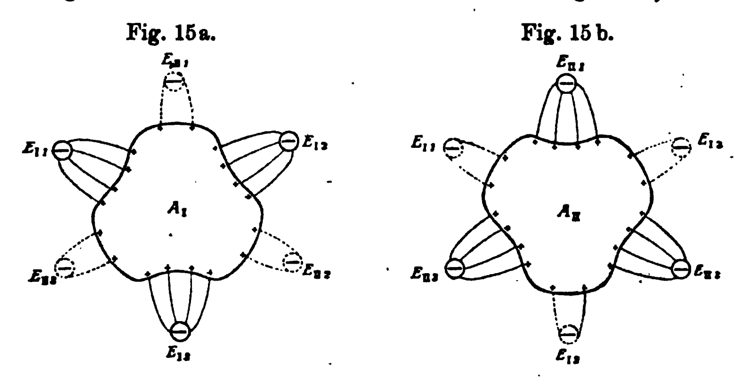


Fig. 15a. Fig. 15b.

Um die Bindungen im Sinne der Valenzelektronentheorie in einfacherer Weise durch Striche auszudrücken, hat H. Pauly folgende Vorschläge gemacht (siehe folgende Tabelle).

Es ist stets zu beachten, daß ein gewöhnlicher Strich zwei Elektronenvalenzen entspricht.

Auf eine kineto-elektro-magnetische Theorie der Atome, die J. Beckenkamp entwickelt hat[2]) und bei der u. a. die Neutralisation

[1]) Über die Deutung stereochemischer Vorgänge nach Starks Theorie siehe dieses Verfassers Buch „Die Elektrizität im chemischen Atom" und Holleman, Jahrb. d. Radioakt. **11**, 189 (1914). Über einen beachtenswerten Versuch, die cis-trans-Isomerie mit der Valenzelektronentheorie auf Asymmetrie im Molekül zurückzuführen und so die Stereochemie einheitlicher darzustellen, vgl. H. Pauly, Biochem. Zeitschr. **67**, 439. — [2]) Verhandl. d. Phys. Med. Ges. zu Würzburg **45**, 135 (1918); ferner desgleichen Verfassers „Leitfaden der Kristallographie" S. 387 ff. Berlin, Bornträger, 1919.

	Mit Pfeilen (Kraftlinienrichtung nach Stark)	Vereinfacht nach Pauly
1. Elektronenvalenz : Ionenbindung	O→H	O→H
2. Elektronenvalenzen : Einfache Bindung . . .	C⇄C	C—C
3. „ „ Zweieinfache (benzolische) Bindung	C⇄⇄C	C≃C
4. „ „ olefinische Bindung . .	C⇄⇄⇄C	C⩦C
5. „ „ Acetylenbindung	C⇄⇄⇄⇄C	C≡C

der Elektrizität innerhalb der Atome durch Astasierung der magnetischen Achsen sehr anschaulich erklärt wird, muß ebenso wie auf eine kinetische Theorie von A. von Weinberg verwiesen werden [1]).

Außer J. Stark haben K. George Falk und J. M. Nelson [2]) bemerkenswerte Ansichten auf der Basis der Elektronentheorie geäußert, die leichter zu übersehen sind als die Starkschen, dafür aber andere Nachteile haben. Falk und Nelson [3]) knüpfen an J. J. Thomsons [4]) Ansichten an über die Zusammensetzung der Atome aus Elektronen. Jedes Atom ist danach ein enger Verband solcher Elektronen oder Korpuskeln, wie J. J. Thomson sie nennt. Diese Elektronen sind in schneller Bewegung begriffen, und es können durch physikalische oder chemische Kräfte ein oder mehrere Elektronen von einem neutralen Atom abgetrennt werden, das dann positiv elektrische Ladung erhält. Da diese positive Ladung anziehend auf Elektronen wirkt, können im ganzen nur wenige Elektronen aus dem Atom abgetrennt werden.

Die Atome verschiedener Elemente unterscheiden sich dadurch voneinander, daß die Elektronen aus ihnen mit verschiedener Leichtigkeit austreten.

---

[1]) Ber. **52**, 928, 1501 (1919). — [2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1637 ff. (1910) sowie neuerdings Journ. f. prakt. Chem. **88**, 97 (1913). — [3]) Eine Kraftfeldertheorie, die E. C. C. Baly unter Anlehnung an andere Forscher entwickelt und ausgebaut hat, kann nach neueren Untersuchungen von A. Hantzsch, Ber. **48**, 1327 (1915) als widerlegt gelten. Auf elektronentheoretische Untersuchungen von H. Shipley Fry, Journ. Amer. Chem. Soc. **37**, 855 (1915); R. F. Brunel, Zeitschr. f. phys. Chem. **90**, 458 (1916); N. P. Mc Cleland, Phil. Mag. **29**, 192; **30**, 665 (1915) sei verwiesen. — [4]) The Corpuscular Theory of Matter, S. 138—139 (1907).

Nach Thomson gibt es aber auch Atome, die fähig sind, Elektronen mehr oder weniger leicht aufzunehmen. Indem sie sie aufnehmen, erhalten sie eine negativ elektrische Ladung. Und wieder unterscheiden sich die Atome verschiedener Elemente dadurch voneinander, daß sie die aufgenommenen Elektronen mit verschiedener Kraft festhalten. Thomson bezeichnet nun als elektronegative Elemente solche, deren Atome bestrebt sind, eine negative elektrische Ladung, d. h. eine oder mehrere Elektronen aufzunehmen. Elektropositiv nennt er die Elemente, deren Atome leicht Elektronen verlieren und dabei eine positive elektrische Ladung aufnehmen.

Ist nun die chemische Anziehung elektrischen Ursprungs, so hängt die Fähigkeit eines Elementes, in chemische Verbindungen einzutreten, davon ab, ob sein Atom eine elektrische Ladung aufzunehmen vermag.

Nun bedeutet bei der üblichen Schreibweise chemischer Formeln eine Linie an einem Atom, daß es eine Affinitätseinheit (Valenz) besitzt, die sich mit einer anderen eines anderen Atoms verbinden kann. Von einem zweiwertigen gehen zwei, von einem dreiwertigen drei solcher Linien aus usw. In die elektrochemische Theorie übersetzt entspricht einem einwertigen Atom eine Ladungseinheit, d. h. ein Elektron und jedem mehrwertigen so viele Elektronen, als die Zahl der Wertigkeit angibt.

Bei jeder Valenzbindung zwischen zwei Atomen findet nun eine Übertragung eines Elektrons von einem Atom zum anderen statt. Das Atom, das das Elektron empfängt, wird dabei negativ, das, das sie abgibt, positiv elektrisch geladen. Thomson setzte an Stelle unserer Striche die sogenannten Faradayschen Röhren [1]), Falk und Nelson aber deuten die Übertragung eines Elektrons von einem Atom auf ein anderes (also die Bindung beider Atome) durch einen Pfeil $\longrightarrow$ an. Die Richtung des Pfeiles gibt die Richtung der Übertragung der Elektronen an.

Aus seinen Eigenschaften wissen wir, daß der Wasserstoff ein elektronegatives Element ist; er vermag also bei seinem Eintritt in chemische Verbindungen Elektronen auf andere Atome gleichsam abzuschießen. Elektronen aufzunehmen, das scheint

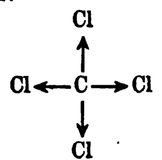
---

[1]) Bei ihnen sind die Einheiten positiver und negativer Elektrizität an den Enden einer Röhre von Kraftlinien vereinigt gedacht.

ihm nicht gegeben zu sein. Aus den Eigenschaften der Kohlenstoffverbindungen müssen wir aber schließen, daß das Kohlenstoffatom fähig ist, Elektronen sowohl abzugeben wie aufzunehmen. Die Formel des Methans schreiben Falk und Nelson deshalb wie folgt:

$$\begin{array}{ccccc} & & H & & \\ & & \downarrow & & \\ H & \rightarrow & C & \leftarrow & H \\ & & \uparrow & & \\ & & H & & \end{array}$$

Beim Tetrachlormethan ist es umgekehrt. Hier sind es die stark elektropositiven Chloratome, die vom Kohlenstoffatom vier Elektronen erhalten haben:



Dem Äthan muß man im Sinne dieser Anschauungen die Formel:

$$\begin{array}{ccccccc} & & H & & H & & \\ & & \downarrow & & \downarrow & & \\ H & \rightarrow & \overset{1}{C} & \rightarrow & \overset{2}{C} & \leftarrow & H \\ & & \uparrow & & \uparrow & & \\ & & H & & H & & \end{array}$$

geben, und wir sehen hier zum erstenmal einen prinzipiellen Unterschied dieser Formeln von den üblichen Strukturformeln. In obigen Formeln sind die Kohlenstoffatome 1 und 2 nicht mehr völlig gleichartig, denn 2 enthält ein Elektron, also eine Einheit der elektrischen Ladung mehr als 1. Solche Verhältnisse treten in weiter unten zu betrachtenden Formeln noch deutlicher hervor, und sie entsprechen der vielfach gemachten Beobachtung, daß in anscheinend gleich konstituierten Gruppen die eine doch etwas reaktionsfähiger ist als die andere. Deutlich treten diese Verhältnisse bei den gesättigten zweibasischen Säuren hervor. Während sich in vielen homologen Reihen stetige Veränderungen der Eigenschaften beim Auf- und Absteigen in der Reihe zeigen, ist das in der homologen Reihe der zweibasischen Säuren nicht der Fall. Hier haben die Säuren mit gerader Kohlenstoffatomzahl

einen höheren Schmelzpunkt und geringere Löslichkeit als die mit ungerader Kohlenstoffatomzahl, die ihnen direkt vorhergehen und folgen. Doch treten die bekannten Regelmäßigkeiten wieder hervor, wenn man die Säuren mit gerader und ungerader Kohlenstoffzahl vergleicht. Die Säuren mit 2, 4, 6 usw. einerseits und die mit 3, 5, 7 usw. Kohlenstoffatomen gleichen sich untereinander mehr als die mit 2 und 3, 3 und 4, 4 und 5 usw. Kohlenstoffatomen.

Diese Tatsachen, die durch unsere üblichen Strukturformeln nicht ausdrückbar sind, lassen sich im Sinne der Ansichten von Falk und Nelson verstehen. Nehmen wir an, der Malonsäure käme die Formel:

$$HOOC \longleftarrow CH_2 \longrightarrow COOH$$

mit symmetrischer Anordnung zu, dann müßte in der Bernsteinsäure eine unsymmetrische Anordnung entsprechend der Formel:

$$HOOC \longleftarrow CH_2 \longrightarrow CH_2 \longrightarrow COOH$$

zukommen. Von den homologen Säuren hätten dann Glutarsäure, Pimelinsäure usw. wieder eine der Malonsäure ähnliche, symmetrische; Adipinsäure, Korksäure, Sabazinsäure usw. wieder eine unsymmetrische Verteilung der Elektronen.

Doppelte Kohlenstoffbindung.

Da die substituierenden Gruppen die Beweglichkeit der Elektronen in Atomen je nach ihrer Natur ganz verschieden beeinflussen, so muß man bei der Substitution an doppelter Kohlenstoffbindung unterscheiden: 1. Verbindungen, bei denen die zwei Hälften des Moleküls ähnlich sind (z. B. in $R_2C{=}CR_2$; $RR'C{=}CRR'$ usw.); 2. Verbindungen, bei denen diese beiden Hälften unähnlich sind. Sie werden dargestellt durch die Typen $R_2C{=}CRR'$; $R_2C{=}CR'_2$; $R_2C{=}CR'R''$ usw.

Bei doppelter Bindung zweier Kohlenstoffatome findet nun nach Falk und Nelson ein Austausch von zwei Elektronen zwischen den sich doppelt bindenden Kohlenstoffatomen statt. Das kann in zweierlei Weise geschehen, wie es an den Typen von 1 ersichtlich ist:

$$R_2C \rightrightarrows CR_2 \qquad \qquad RR'C \rightrightarrows CRR'$$
und
$$R_2C \rightleftarrows CR_2 \qquad \qquad RR'C \rightleftarrows CRR'.$$

Von solchen zwei Isomeren muß eines stabiler sein als das andere. Von Substanzen des Typus $R_2C{=}CR_2$ ist nun keine bekannt, die in zwei isomeren Formen existiert, und Falk und Nelson nehmen deshalb an, daß hier eine Modifikation stets so instabil ist, daß sie nicht existieren kann und sofort in die stabile Modifikation übergeht.

Verbindungen der Formel $RR'C{=}CRR'$ existieren im allgemeinen in zwei Isomeren. Nach Falk und Nelsons Theorie wären aber drei möglich, nämlich z. B.

$$CH_3.CH \rightleftarrows CH_2,\quad CH_3CH \rightrightarrows CH_2,\quad CH_3.CH \leftleftarrows CH_2.$$

Auch hier kann man natürlich annehmen, daß eines der drei Isomeren so instabil ist, daß es nicht existieren kann, doch ist dieser Mangel an Übereinstimmung zwischen Theorie und Tatsachen zurzeit eine entschiedene Schwäche der Falk-Nelsonschen Theorie. Das gleiche gilt für die dreifache Bindung, bei der wir keine Isomerie wie bei der doppelten beobachten, bei der aber nach Falk und Nelson eine ganze Anzahl von Isomeren möglich ist. Sie glauben, daß nur eine, die stabilste, existieren kann, der sie die Formel $RC \rightrightarrows\!\!\leftarrow CR'$ zuerteilen.

Das Stickstoffatom.

Das Stickstoffatom hat, wie die Formel des Ammoniaks zeigt, die Fähigkeit, drei Elektronen aufzunehmen. Die Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff lehren uns aber, daß das Stickstoffatom auch fünf Elektronen verlieren kann. Der Stickstoff im Ammoniak differiert vom Stickstoff in der Salpetersäure um acht Elektronen. Wenn nun das Stickstoffatom drei Elektronen aufgenommen hat, vermag es noch ein viertes aufzunehmen, wenn gleichzeitig ein anderes abgegeben wird. So entstehen die Ammoniumverbindungen. Bei Verbindungen des Stickstoffs, bei denen einfache Bindung von Stickstoff mit dem anderen Atom stattfindet, hängt es natürlich davon ab, ob das betreffende Atom oder die betreffende Atomgruppe dem Stickstoff gegenüber elektronegativ (elektronenaufnehmend) oder elektropositiv (elektronenabgebend) ist. Im Hydrazin nehmen Falk und Nelson z. B. folgende Verteilung an:

$$H_2 \rightrightarrows \underset{\alpha}{N} \rightarrow \underset{\beta}{N} \leftleftarrows H_2.$$

Man sieht, daß das α-Atom eine, das β-Atom drei negative Ladungen besitzt, und damit ist ein Bild für die Tatsache gegeben, daß beide Atome nicht gleichwertig sind. Sie binden u. a. Salzsäure nicht mit gleicher Kraft, denn das Dichlorhydrat des Hydrazins verliert leicht ein Molekül Salzsäure, und Hydrazin gleicht mehr den einsäurigen als den zweisäurigen Basen. Bei den Derivaten des Hydrazins sind diese Verhältnisse noch stärker ausgeprägt.

Die isomeren Diazoverbindungen formulieren Falk und Nelson folgendermaßen:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{R} \rightarrow \underset{\substack{\downarrow \\ \mathrm{X}}}{\mathrm{N}} \underset{\leftarrow}{\overset{\leftarrow}{\leftarrow}} \mathrm{N}; & \mathrm{R} \rightarrow \mathrm{N} \leftleftarrows \mathrm{N} \rightarrow \mathrm{X}; & \mathrm{R} \rightarrow \mathrm{N} \rightleftarrows \mathrm{N} \rightarrow \mathrm{O} \leftarrow \mathrm{H}. \\ \text{Diazoniumsalz} & \text{syn-Diazoverbindung} & \text{anti-Diazoverbindung} \end{array}$$

Bindungen zwischen ungleichen Atomen.

Wenn ungleichartige Atome sich einfach binden, so kann man im allgemeinen aus der Natur der Atome die Richtung erfahren, in der das Elektron bewegt worden ist. Binden sich zwei Atome nun doppelt, so kann das zweite Elektron nach der gleichen oder nach der entgegengesetzten Richtung bewegt werden wie das erste. So können drei Strukturisomere entstehen, die sich in der Stabilität unterscheiden müssen. So können die Elektronen z. B. bei der Carbonylgruppe in folgender Weise verteilt sein:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{C} \rightrightarrows \mathrm{O} & \mathrm{C} \leftrightarrows \mathrm{O} & \mathrm{C} \leftleftarrows \mathrm{O}. \\ \mathrm{I} & \mathrm{II} & \mathrm{III} \end{array}$$

Hier müßte nach Falk und Nelson I äußerst stabil, III aber so labil sein, daß es nicht zu isolieren ist, II stände in der Mitte. Der stabilen und labilen Form des Benzophenons, die ja nach Schaum chemisch verschieden sind[1]), kämen die Formeln entsprechend I und II zu.

Die bekannte Isomerie der Aldoxime interpretieren die beiden Forscher nicht durch räumliche Isomerie, sondern durch folgende Formeln:

$$\begin{array}{ccc} \mathrm{RHC} \rightrightarrows \mathrm{N} \rightarrow \mathrm{O} \leftarrow \mathrm{H} & \text{und} & \mathrm{RHC} \leftrightarrows \mathrm{N} \rightarrow \mathrm{O} \leftarrow \mathrm{H}. \\ \text{anti-Form} & & \text{syn-Form} \end{array}$$

---

[1]) Chem.-Ztg. 47, 417 (1910).

Die verschiedenen Eigenschaften dieser beiden Formen würden sich aus der Differenz der Bindung zwischen C- und N-Atom in den beiden Fällen ergeben. Ähnlich ist es mit den Ketoximen. Die Beckmannsche Umlagerung hängt von der Natur der Gruppe, die mit OH ihren Platz vertauscht im Vergleich mit der Natur des N-Atoms, ab.

Partialvalenzen.

Im Molekül einer chemischen Verbindung müssen im allgemeinen die einzelnen Teile des Moleküls verschieden geladen sein. Dadurch sind sie imstande, Teile anderer Moleküle, die entgegengesetzte Ladung haben, anzuziehen. Diese Art der Anziehung dürfte im Charakter und in der Intensität verschieden sein von der chemischen Verbindung, bei der eine Übertragung eines Elektrons stattfindet. Von ihr nehmen Falk und Nelson an, daß sie den Partial- und Nebenvalenzen der gebräuchlichen Theorien entspricht. Die elektrische Anziehung zwischen gewissen Atomen oder Gruppen gleicher oder verschiedener Moleküle kann genügend stark sein, um Konfigurationen hervorzubringen, die stabil genug sind, um unter gewöhnlichen Bedingungen beständig zu sein und charakteristische individuelle Effekte, z. B. distinktive Farbe, hervorzubringen.

Neuerdings haben Falk und Nelson auch die Wernersche Koordinationslehre und die Theorie der elektrolytischen Dissoziation in ihre Betrachtungen einbezogen[1]).

Die hier nur kurz wiedergegebene Theorie von Falk und Nelson hat noch ihre großen Schwächen[2]). Vor allen Dingen müßten nach ihr viel mehr Isomere bei einzelnen Körpergruppen existieren, als man beobachtet hat. Aber sie gibt eine Erklärung für die Verschiedenheit der Dicarbonsäuren der Fettreihe mit gerader von denen mit ungerader Anzahl von Kohlenstoffatomen, kann stereochemische Anschauungen entbehren und ist ein geistvoller Vorstoß in ein Gebiet, dem die Zukunft gehört.

---

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 274, 1732 (1915); Chem. Zentralbl. 1915, I, 1192; II, 818; vgl. auch Sam. Henr. Cl. Briggs, Trans. Chem. Soc. 115, 278 (1919). — [2]) Vgl. auch Journ. Amer. Chem. Soc. 37, 703, 855, 2368.

VII.

Über die sogenannte negative Natur der Atomgruppen.

Schon früh brach sich in der Chemie die Ansicht Bahn, daß die Kraft, welche die Atome zu Molekülen zusammentreibt, unmöglich eine einsinnig anziehende, wie etwa die Schwerkraft, sein könne. Zu Anfang des vorigen Jahrhunderts begann, wie schon ausgeführt, die Analogie mit den entgegengesetzten Elektrizitäten und ihrer Ausgleichung in die theoretische Auffassung chemischer Prozesse hineinzuspielen. Durch Berzelius gelangte sie eine Zeitlang zu internationaler Annahme, um dann aber lange Zeit fast unbeachtet zu bleiben.

Zur Zeit, als Kekulés Ansichten mehr und mehr an Boden gewannen und die elektrochemischen Ansichten immer weiter zurückgedrängt wurden, erhob vor allem C. W. Blomstrand seine Stimme. In dem klassischen Werke „Die Chemie der Jetztzeit“ (1869) gelang es ihm, den Faden der elektrochemischen Anschauungen des Berzelius harmonisch dem Gewebe der Theorien von Frankland, Kolbe, Kekulé u. a. einzufügen. Er zeigte, daß von den gegnerischen Ansichten jede einen wahren Kern enthält, der den anderen fehlt, und daß beide in ihrer Verschmelzung ein viel vollständigeres Bild der Vereinigung von Atomen geben können als jede für sich allein. Zwar verhallte Blomstrands Stimme im Lauf der Weiterentwickelung fast vollständig, aber in späterer Zeit hat man sich verschiedentlich seiner wieder erinnert und z. B. an der Richtigkeit seiner schon 1869 entwickelten Formel der Diazosalze (Diazoniumsalze) gesehen, wie brauchbar seine diesbezüglichen theoretischen Ableitungen waren. Seine Deutung der Diazosalze als Verbindungen des kombinierten drei- und fünfwertigen Stickstoffs haben schon seit mehr als einem Dezennium die lange herrschende Kekulésche Ansicht völlig verdrängt. Ebenso leitete Blomstrand bereits 1869 aus den Eigenschaften der Isonitrile ab, daß sie die Gruppierung $\overset{II}{C}\overset{III}{N}$, also zweiwertigen Kohlenstoff besitzen müssen, was Nef bekanntlich dreißig Jahre später experimentell bewies. Auch andere Ansichten in der organischen Chemie, die sich neuerdings mehr und mehr Bahn brechen, scheinen mir in Blomstrands Entwickelungen, wenn auch in anderer Form, enthalten zu sein. Doch kann hier

auf das klassische Werk des schwedischen Forschers nur verwiesen werden.

Auch bei vereinzelten anderen Chemikern blieb die Ansicht bestehen, daß die spezifische Verwandtschaft der Elemente zueinander am besten durch den elektrischen Gegensatz gedeutet würde, aber sie drangen in der organischen Chemie nicht durch, und ein so originelles Werk wie van 't Hoffs „Ansichten über organische Chemie" blieb lange Zeit ohne Einfluß auf die theoretische Entwickelung der organischen Chemie.

Dennoch machte sich auch in dieser Disziplin die spezifische Verwandtschaft einzelner Atome zueinander oft genug geltend. Warum tritt ein Metallatom viel leichter an Sauerstoff als an Kohlenstoff? Warum — um von vielen Beispielen nur eines herauszugreifen — begibt sich bei Kondensationen von Aldehyden und Ketonen mit Blausäure der Wasserstoff in der Regel an Sauerstoff, die Cyangruppe an Kohlenstoff und nicht umgekehrt? Weil Metalle und Wasserstoff mehr Verwandtschaft zu Sauerstoff als zu Kohlenstoff haben, so lautet die Antwort, die aber auf Grund rein anziehender Atomkräfte der Kausalität entbehrt. Darum zieht man neuerdings in solchen Fällen die qualitativen elektrischen Beziehungen der Elemente zueinander wieder mehr heran, und W. Hinrichsens (S. 52 ff.) diesbezügliche Ausführungen haben wir bereits kurz mitgeteilt.

Die Verhältnisse liegen aber hier nicht immer ganz einfach, und um Mißverständnissen vorzubeugen, möge zunächst der Unterschied und Zusammenhang klargelegt werden, der zwischen der sogenannten „negativen Natur" von Atomgruppen und dem elektrochemischen Charakter der Elemente besteht.

Durch die Untersuchungen A. v. Baeyers und seiner Schüler waren der Gegensatz zwischen gesättigten und ungesättigten organischen Verbindungen, sowie jene merkwürdigen Abstufungen des ungesättigten Charakters bei Äthylen- und Benzolderivaten in den Vordergrund des Interesses getreten. Schon Baeyer hatte die Aufmerksamkeit auf die thermochemischen Verhältnisse in dieser Frage gelenkt und bald war festgestellt, daß der Einfluß des ungesättigten Zustandes auf physikalisch-chemischem Gebiete ein sehr allgemeiner ist. Beim Studium des Molekularvolums, der elektrischen Leitfähigkeit, besonders aber der Molekularrefraktion usw. zeigte sich dieser Einfluß stets in gleichem Sinne

und durchaus gesetzmäßig. Nun zeigte F. Henrich[1]), daß auch alle jene merkwürdigen Reaktionen, die man auf die sogenannte „negative Natur“ gewisser Radikale zurückführte, ganz allgemein in dem ungesättigten Charakter jener Atomgruppen ihre Ursache haben.

Nachdem Victor Meyer die Nitroparaffine entdeckt hatte[2]), fand er, daß sie mit Alkalien Salze zu bilden vermögen, eine Tatsache, die sich damals theoretisch nicht voraussehen ließ. Die Versuche ergaben bis zum Nitrobutan die folgende Gesetzmäßigkeit: Wird an einem mit mehreren Wasserstoffatomen beladenen Kohlenstoffatom ein Wasserstoff durch eine Nitrogruppe ersetzt, so erhält ein anderes Wasserstoffatom am gleichen Kohlenstoff sauren Charakter, d. h. es ist durch Metalle ersetzbar[3]).

Einige Jahre später fand man beim Acetessigester, Malonsäureester[4]), dann beim o-Nitrocinnamylketon und Benzoylaceton[5]) ein analoges Verhalten und führte es auf die Beeinflussung der zwei Wasserstoffatome der betreffenden Methylengruppe durch die Gruppen $CH_3CO.$, $.COOC_2H_5$, $C_6H_5CO.$ usw. zurück. Bei der Umsetzung dieser Alkalisalze mit Halogenderivaten entstanden neue Verbindungen, und als man gefunden hatte, daß jene „sauren“ Wasserstoffatome auch mit salpetriger Säure, Diazobenzolsalz, Halogenen, Aldehyden usw. reagieren, da formulierte man auf Grund der Erfahrung folgende Gesetzmäßigkeit: Wird in einem mit Wasserstoff beladenen Kohlenstoffatom eines oder zwei seiner Wasserstoffatome durch Gruppen wie $.NO_2$, $.COCH_3$, $.COC_6H_5$, $.COOC_2H_5$ ersetzt, so erhalten die am Kohlenstoff verbleibenden Wasserstoffatome sauren Charakter und erhöhte Reaktionsfähigkeit[6]).

Dann lernte man durch die Untersuchungen von Haller, Held, Henry u. a. die CN-Gruppe als ein Radikal kennen, das die Wasserstoffatome benachbarter Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise „auflockert“ wie NO_2 usw. Eine systematische Erweiterung erfuhr dies Problem aber erst im Jahre 1887, als Victor Meyer seine wichtigen Arbeiten über die „negative Natur“ organischer

---

[1]) Ber. **32**, 668 (1899). — [2]) Ber. **5**, 404 (1872) usw., sowie Liebigs Ann. **171**, 1 (1874); **175**, 88 (1875); **180**, 111 (1876). — [3]) Heute nimmt man an, daß das Metall nicht an C, sondern an O sitzt. — [4]) Liebigs Ann. **186**, 182 (1877). — [5]) Emil Fischer mit Kuzel und Bülow, Ber. **16**, 33, 2239 (1883); **18**, 2132 (1885). — [6]) Conrad, Liebigs Ann. **204**, 198 (1880) u. a.

Radikale zu veröffentlichen begann[1]. Ein negatives war nach ihm ein säurebildendes Radikal[2]) bzw. eines, das die Basizität von Aminen abzuschwächen imstande ist. Den bisher bekannten und obengenannten fügte er die Phenyl- und Thienylgruppe als weitere negative Radikale zu. Zugleich stellte er fest, daß die bekannten negativen Radikale graduelle Unterschiede in der Beeinflussung der Wasserstoffatome von Methylen- und Methingruppen zeigten. Die Cyangruppe z. B. war entschieden negativer als $.COOC_2H_5$. Später hat Claisen gezeigt, daß $.COCH_3$ und $.COC_6H_5$ den Wasserstoff benachbarter Methylengruppen stärker beeinflussen als $.COOC_2H_5$.

Seit 1889 hatten A. v. Baeyer[3]), W. Markwald[4]) und L. Claisen[5]) gelegentlich darauf hingewiesen, daß auch die Vinylengruppe[6]) –CH=CH– negative Natur zeigen könne. F. Henrich betonte und bewies dann seit 1898[7]), daß die negative Natur eine ganz allgemeine Eigenschaft der Vinylengruppe ist, und das wurde bestätigt durch die Untersuchungen J. Thieles[8]) beim Phenylessigester und diejenigen von W. Wislicenus[9]) beim Inden und Fluoren.

So hatte man im Laufe der Zeit eine beträchtliche Anzahl von Atomgruppen kennen gelernt, die in Kohlenwasserstoffreste, Ammoniak und Wasser an Stelle eines Wasserstoffatoms eingeführt, den an C, N und O übrig bleibenden Wasserstoffatomen erhöhte Reaktionsfähigkeit verleihen. Es waren dies die Gruppen:

$$.\mathrm{NO},\quad .\mathrm{NO_2},\quad .\mathrm{CN},\quad \begin{matrix}\text{Phenyl-}\\ \text{Naphthyl-,}\\ \text{Thienyl-}\end{matrix}\quad \begin{matrix}\dot{C}H\\ \|\\ \underset{\cdot}{C}H\end{matrix},\quad \begin{matrix}\ddot{C}\\ \|\\ C\\ X_2\end{matrix},\quad \begin{matrix}C\\ \|\\ C\end{matrix};$$

---

[1]) Ber. **20**, 534, 2994; **21**, 1295, 1306, 1316, 1331, 1344 usw. — [2]) Die ausführliche Geschichte der Frage findet sich in meiner Habilitationsschrift. Erlangen 1900, Junge u. Sohn. — [3]) Liebigs Ann. **251**, 267 (1889). — [4]) Ebenda **279**, 9 (1894) und Ber. **28**, 1501 (1895). — [5]) Liebigs Ann. **297**, 14—16 (1897). — [6]) Vgl. O. Hinsberg, Journ. f. prakt. Chem. **84**, 180 (1911); **85**, 337 (1912). Auf einen neueren Vorschlag von P. Jacobson, B. Prager und O. Hinsberg hin bezeichnet man neuerdings:

$CH_2{=}CH-$ als Vinyl	entsprechend	$CH_3.CH_2-$	Äthyl
$-CH{=}CH-$ als Vinylen	„	$-CH_2-CH_2-$	Äthylen
$CH_2{=}C<$ als Vinyliden	„	$CH_3-CH=$	Äthyliden.

[7]) Ber. **31**, 2103 (1898); **32**, 670 (1899); **33**, 668, 851 (1900) und Wiener Monatshefte **20**, 539 (1899). — [8]) Liebigs Ann. **306**, 114 (1899); Ber. **33**, 666, 851, 3359 (1900); **34**, 68 (1901). — [9]) Ber. **33**, 771 (1900).

ferner:

$$.C\langle^{O}_{OH}, \quad .C\langle^{O}_{OC_2H_5}, \quad .C\langle^{O}_{C_2H_5}, \quad .C\langle^{O}_{CH_3}, \quad .C\langle^{O}_{COOC_2H_5}.$$

Bei dieser Zusammenstellung wies 1899 F. Henrich darauf hin[1]), daß bei allen diesen sogenannten „negativen Gruppen" die mehrwertigen Atome gleicher oder verschiedener Art in mehrfacher Bindung aneinander gekettet sind. „Je mehr Valenzen die Atome untereinander sättigen, desto stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe (Beispiel: $.NO_2$, CN). Die mehrfache Bindung der Atome kann aber als ein Ausdruck für einen relativ höheren Gehalt an Energie angesehen werden (vgl. Verbrennungs- bzw. Bildungswärme, Molekularrefraktion usw.)."

„Es scheint somit für ein negatives Radikal charakteristisch — ja für sein Zustandekommen bestimmend — zu sein, daß in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d. i. doppelt oder dreifach untereinander gebunden, vorkommen[2])."

War diese Ansicht richtig, so mußten alle Atomgruppen, in denen die Atome durch mehrfache Bindung vereinigt sind, negative Natur zeigen. Diese Voraussicht hat sich in der Folge vollkommen bestätigt.

Schon l. c. machte Henrich darauf aufmerksam, daß die Carbimgruppe .CH=N. entschieden negativen Charakter besitzt, „denn sie bewirkt es, daß in den von Bamberger, Berlé und Lorenzen untersuchten Verbindungen:

H_3C — (Benzolring) — $\overset{*}{N}H$ / $C.CH_3$ / N

a, m-Dimethylbenzimidazol

H_5C_6—$\overset{*}{N}H$ / $C.CH_3$ / $H_5C_6.N$

Äthenyldiphenylamin

und ihren Derivaten, der Wasserstoff der Imidogruppe durch Metalle ersetzbar wird". Dabei scheint es gleichgültig zu sein,

---

[1]) Ber. 33, 771 (1900). — [2]) Ber. 32, 673 (1899). Daselbst und in der bereits erwähnten Habilitationsschrift ist auch die ausführliche Geschichte der Frage erörtert.

ob die Imidogruppe mit dem N oder dem C der Gruppe: C=N. zusammenhängt, denn sowohl in

```
CH——N              CH——CH
||   ||            ||   ||
CH   CH  als auch in CH   N
  \ /                \ /
  NH                 NH
  *                  *
```

ist der Wasserstoff der mit dem Stern bezeichneten Imidogruppe durch Metalle ersetzbar.

Nun fanden aber Bamberger und Berlé weiter[1]), daß sich das oben erwähnte α, m-Dimethylbenzimidazol mit Aldehyden kondensieren lasse und stellten fest, daß nur diejenige Methylgruppe diese Kondensation einzugehen vermöge, welche mit der Carbimgruppe verbunden ist; die am Benzolkern haftende Methylgruppe konnte nicht zu dieser Reaktion gebracht werden. Was liegt näher, als an eine Beeinflussung der Methylgruppe durch die negative Azomethingruppe zu denken? Bekanntlich kondensieren sich Körper, welche die Atomgruppierung $-CO.CH_3$ enthalten, leicht mit Aldehyden usw., so daß die Reaktion:

```
C                                 C
|                                 |
CCH H2 + O CHCH3 = H2O + C.CH:CH.CH3
//                               //
O                                O
```

stattfindet. Wenn nun die Gruppe $= C:N-$ ungefähr so stark negativ wäre, wie die Carbonylgruppe, so müßte sie die Methylgruppe zu der analogen Reaktion:

```
   C                                    C
   |                                    |
   C.CH H2 + O CH.CH3 = H2O +     C.CH:CH.CH3
  \//                                 \//
   N                                    N
```

befähigen. — Schon lange wissen wir, daß die Methylgruppen im α-Methylpyridin, α-Methylchinolin usw.

```
 /\                  /\/\
|  |                |  |  |
|  |-CH3            |  |  |-CH3
 \/                  \/\/
 N                     N
```

genau dieselbe Reaktionsfähigkeit Aldehyden gegenüber zeigen, und man könnte versucht sein, darin einen neuen Beweis für das

[1]) Liebigs Ann. **273**, 277 (1893).

Vorhandensein einer doppelten Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff im Molekül dieser Körper zu erblicken. Aber warum besitzen auch Methylgruppen in γ-Stellung zum Stickstoff dieselbe Reaktionsfähigkeit, dagegen nicht diejenigen, welche sich in β-Stellung befinden? Beim m,s-Methylakridin:

CH_3

N

ist das Kohlenstoffatom, welches die Methylgruppe trägt, zwar an kein anderes Atom doppelt gebunden, aber es steht doch in einer gewissen engeren Beziehung zum Stickstoff. Zum Teil aus diesem Grunde, vorzugsweise aber, weil im ganzen Molekül die Atome sehr eng gruppiert sind, mag hier eine ähnliche reaktionsfähige Gruppe entstanden sein, wie bei wirklichen doppelten oder dreifachen Bindungen [1]).

Wie durch Ringschließung, also engere Gruppierung der Atome, die Reaktionsfähigkeit einer Methylengruppe erhöht bzw. hervorgerufen wird, zeigte W. Dieckmann [2]) beim Vergleich von:

CH_2, CH, CH — und — CH_2, CH, $CH{-}C_6H_5$

Inden — 1,3-Diphenylpropen.

Inden besitzt eine reaktionsfähige Methylengruppe, 1,3-Diphenylpropen nicht. Analog ist es bei der Homophthalsäure und ihrem Anhydrid:

CH_2, $COOH$, $COOH$ — bzw. — CH_2, CO, O, CO

Auch hier ist die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe, wie W. Dieckmann [3]) fand, im Anhydrid bedeutend erhöht gegenüber der im Ester der Säure.

---

[1]) Henrich, Habilitationsschrift 1900, S. 47—49. — [2]) Ber. 39, 3046 (1906). — [3]) Ber. 47, 1428, 1435 (1914).

Bei seinen Studien über die Kondensation von Aldehyden mit der Hippursäure kam E. Erlenmeyer jun.[1]) zu ähnlichen Ansichten über die Gruppierung .CH=N., und vier Jahre später[2]) brachte er weitere Belege für die negative Natur der Carbimgruppe, durch die er das starke Kondensationsvermögen der Hippursäure usw. erklärte.

Schon 1894 wies Bamberger[3]) auf den entschieden negativen Charakter der Azogruppe $.\overset{III}{N}=\overset{III}{N}.$ hin. Im Diazoamidobenzol besitzt die Imidogruppe bereits schwach saure Eigenschaften, das Dinitrodiazoamidobenzol $NO_2.C_6H_4.N = N.NH.C_6H_4.NO_2$ aber löst sich sogar in verdünnten Alkalien unter Salzbildung auf. Die schönen Untersuchungen von O. Dimroth haben dann gezeigt, daß auch die Diazoaminoverbindungen der Fettreihe sauren Charakter besitzen [vgl. Ber. 39, 3905 (1906)].

Solange die Azogruppe einwertig auf die beeinflußte Atomgruppe reagiert, wirkt sie nur schwach negativ. In der Stickstoffwasserstoffsäure:

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!>\! NH^{4)}$$

sind aber zwei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch die Azogruppe ersetzt — wodurch auch eine noch engere Atomgruppierung erfolgt — und der bekannte stark negative Charakter der Gruppe

$$\begin{matrix} N \\ \| \\ N \end{matrix} \!\!>\! N-,$$

welche sogar als Ion besteht, ist eine Folge davon.

Bekanntlich hat Th. Curtius[5]) gezeigt, daß sich metallisches Natrium und Kalium im Diazoessigester unter Wasserstoffentwickelung auflösen und sagt l. c. darüber, daß es den Anschein habe, als ob das Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Metalle vertretbar sei.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 62, 145 (1900). — [2]) Liebigs Ann. 337, 219 (1904). — [3]) Ber. 27, 2511 (1894). — [4]) Neuerdings wurde für die Stickstoffwasserstoffsäure die Formel:

$$HN=N\equiv N$$

aufgestellt. Siehe J. Thiele, Ber. 44, 2522, 3336 (1911). Doch hat sich gegen diese Ansicht begründeter Widerspruch erhoben, so daß sie jetzt wieder verlassen ist. — [5]) Ber. 17, 956 (1884); Journ. f. prakt. Chem. [2] 38, 410 (1888).

Neuerdings zeigte aber A. Hantzsch, daß den Salzen des Diazoessigesters die Formel:

$$\overset{I}{Me}.N\!\!\left<\begin{matrix}|\\N\end{matrix}\right>\!\!C.COOC_2H_5$$

zukommt[1]). Auch hier wirken zur Ersetzbarkeit des Imidwasserstoffs die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff, sowie die noch engere Gruppierung durch Bildung eines Dreiringes zusammen.

Schon Haller hat die Sulfongruppe ($SO_2=$) zu den negativen Radikalen gerechnet, als aber Victor Meyer fand, daß das Phenylbenzylsulfon:

$$C_6H_5.SO_2.CH_2C_6H_5$$

sich nicht ähnlich wie Desoxybenzoin:

$$C_6H_5.CO.CH_2.C_6H_5$$

verhält, sondern den typischen Reaktionen desselben unzugänglich ist, verschwand SO_2 eine Zeitlang aus der Reihe der negativ wirkenden Radikale. Später aber gelang es Michael[2]), die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe im Phenylsulfonsäureester

$$C_6H_5.SO_2.CH_2.COOC_2H_5$$

nachzuweisen. Im gleichen Jahre zeigten Autenrieth und Wolff[3]) und ein Jahr später A. Kötz[4]) die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in zyklischen Sulfinen mit der Atomgruppierung:

$$.SO_2.CH_2.SO_2.$$

Auch die Sulfoxydgruppe ($SO=$) vermag, wie Hinsberg[5]) feststellte, in günstigen Verbindungen Wasserstoffatome an benachbarten Kohlenstoffatomen reaktionsfähig zu machen. In den Körpern mit den Sechsringen:

I. (Ring: SO oben; H_2C, CH_2; OS, SO; CH_2 unten) und II. (Ring: SO_2 oben; H_2C, CH_2; O_2S, SO_2; CH_2 unten)

1) Ber. 34, 2508 (1901). Über die Gründe, warum das $\overset{I}{Me}$ an N und nicht an C tritt, s. ebenda und später. Vgl. ferner die neueste Formel: Ber. 45, 1657 (1912). — 2) Journ. f. prakt. Chem. 60, 96 (1899). — 3) Ber. 32, 1381 (1899). — 4) Ber. 33, 1120 (1900); siehe neuerdings A. Kötz, „Betrachtungen über die Reaktivität schwefelhaltiger Atomgruppierungen". Nernst-Festschrift, bei W. Knapp in Halle, S. 227 ff. — 5) Journ. f. prakt. Chem. 85, 337 (1912).

ist das Trimethylentrisulfoxyd I eine schwache Säure, die sich in wässeriger Natronlauge, nicht aber in Soda löst. Die Methylenwasserstoffatome reagieren außerdem mit Aldehyden, Diazoverbindungen u. a. Trimethylentrisulfon II ist aber eine noch stärkere Säure, die sich bereits in Soda zu einem Salze auflöst. Aber die Methylenwasserstoffatome reagieren hier nicht mit Diazosalzen oder Aldehyden [1]).

Schon früher war darauf hingewiesen worden, daß die Gruppen CH=CH bzw. –CO–CH=CH– eine Methylengruppe stärker beeinflussen (reaktionsfähiger machen) als die Phenylgruppe. Neuerdings zeigte W. Dieckmann [2]), daß auch o-Carbäthoxyphenyl-[$C_2H_5OCO.C_6H_4$-(o-)] stärker reaktivierend auf die Methylengruppe wirkt als Phenyl. Denn Homophthalsäureester gibt im Gegensatz zum Phenylessigester ein isolierbares Kaliumsalz, läßt sich mit Benzylbromid und Kaliumalkoholat in Benzylhomophthalsäureester:

$$\text{(o-)}C_2H_5OCO.C_6H_4.\overset{\displaystyle CH_2C_6H_5}{\overset{|}{C}}H.COOC_2H_5$$

verwandeln und kondensiert sich mit Benzaldehyd und Natriumalkoholat glatt zu Benzalhomophthalsäure:

$$HOCO.C_6H_4.\overset{\displaystyle CH.C_6H_5}{\overset{\|}{C}}—COOH.$$

Eine weitere Verallgemeinerung erfuhr die Frage nach der reaktionserleichternden Wirkung ungesättigter Gruppen durch die Arbeiten D. Vorländers [3]), die 1899 einsetzten. Dieser Forscher wies noch einmal ausdrücklich darauf hin, daß die Ersetzbarkeit von Wasserstoff in z. B. $\cdot C\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{smallmatrix}$ nicht von ·OH oder von C=O allein abhängt, sondern daß eine bestimmte Kombination beider Gruppen den sauren Charakter bedingt. Bezeichnet man mit E ein Nichtmetall, so wird diese Kombination für organische und die meisten unorganischen Säuren dargestellt durch die Gruppierungen:

$$\underset{1}{H}\ \underset{2}{E}\cdot\underset{3}{E}:\underset{4}{E}$$

oder auch HE·E≡E und HE=E=E. Die ungesättigten Elemente 3 und 4 nennt Vorländer „reaktive Gruppe"; eine solche ist sowohl chemisch wie physikalisch reaktiv.

---

[1]) Eine Erklärung hierfür vgl. Journ. f. prakt. Chem. 85, 351 (1912). — [2]) Ber. 47, 1428 (1914). — [3]) Abhandl. d. naturf. Ges. zu Halle 21, 235 (1899); s. ferner Ber. 34, 1632, 1637 (1901); Liebigs Ann. 320, 66, 99 (1901).

Die Beweglichkeit des Wasserstoffs in obigen Atomgruppierungen hängt nun ab: Erstens vom Nichtmetall 2, mit dem der Wasserstoff direkt verbunden ist, und zweitens von den Nichtmetallen 3 und 4 und deren ungesättigtem Zustand. Um den Wasserstoff in den obigen Kombinationen beweglicher zu machen als in den Typen HCl, H_2O, H_2S, H_3N und H_4C, muß die mehrfache Bindung in der Stellung 3, d. h. zwischen den Elementen 3 und 4 sich befinden. Denn in den Kombinationen

$$\underset{1}{H}\ \underset{2}{E}{=}\underset{3}{E} \quad \text{und} \quad \underset{1}{H}\ \underset{2}{E}\cdot\underset{3}{E}\cdot\underset{4}{E}{=}\underset{5}{E}$$

verursacht die reaktive Gruppe keine Beweglichkeit des Wasserstoffs, wie uns das Verhalten der Aldehyde, des Chloralhydrats usw. zeigt, während der saure Charakter anderer Verbindungen, wie Chlorsäure $HOCl{=}O$ (mit $=O$ am Cl), Hydroxamsäuren $HON{=}C{-}OH$ (mit R am C) für die angenommene Konstitution spricht. Nun sehen wir auch ein, warum im Guanidin der Wasserstoff der Amidgruppe und nicht der der Imidgruppe ersetzbar ist.

Triphenylcarbinol $(C_6H_5)_3COH$ ist trotz der drei Phenyle nicht stärker sauer als ein aliphatischer Alkohol. Das Wasserstoffatom des Triphenylcarbinolhydroxyls befindet sich eben in der unbegünstigten 4,5-Stellung zu einer C=C-Gruppe. Nun unterscheidet sich aber Triphenylcarbinol von anderen aliphatischen Alkoholen durch die Neigung, sein Hydroxyl abzuspalten, also basische Eigenschaften zu zeigen. Das kommt nach Vorländer[1]) daher, daß der Sauerstoff dieser Verbindung im günstigen Abstande 3,4 von der Phenylgruppe steht $(\overset{4}{C}{=}\overset{3}{C})_{\text{Phenyl}}{-}\overset{2}{C}{-}\overset{1}{O}{-}H$. Analog wie im Triphenylcarbinol die Hydroxylgruppe, zeigt im Triphenylthiocarbinol die Sulfhydroxylgruppe eine gesteigerte Tendenz, sich abzuspalten.

Auf diesen Voraussetzungen fußend, erklärt Vorländer dann die Tatsache, warum stickstoffhaltige Basen in alkalischer Lösung leicht, in saurer schwer oxydierbar sind. Nach seiner Ansicht sind die freien Basen eben auch ungesättigte Verbindungen und darum wie Körper mit ungesättigten Atomgruppen gegen Oxydationsmittel unbeständig. Indem sie Salze bilden, gehen sie in

---

[1]) Ber. 46, 3450 (1913).

den gesättigten Zustand über und werden nun schwer oder nicht von Oxydationsmitteln angegriffen. Der dreiwertige Stickstoff rückt so in eine Linie mit den Gruppen C=C, C=O usw., und Reaktionen wie

$$R_3\ddot{N} + HBr \longleftrightarrow R_3\overset{HBr}{N}$$

$$\begin{matrix} R_2C \\ \| \\ R_2C \end{matrix} + HBr \longleftrightarrow \begin{matrix} R_2CBr \\ | \\ R_2CH \end{matrix}$$

ferner

$$H_3\ddot{N} + H_2O \longleftrightarrow H_4NOH$$

$$CCl_3.\overset{O}{\overset{\|}{C}}H + H_2O \longleftrightarrow CCl_3.CH(OH)_2 \quad \text{usw.}$$

sind nach diesem Forscher wesensverwandt. Je nach dem stärkeren oder schwächeren basischen Charakter stickstoffhaltiger Verbindungen wirkt somit Stickstoff als mehr oder weniger reaktives Element. Und wie in Radikalen mit ungesättigten reaktiven Gruppen eine ganz bestimmte Atomkombination, z. B. $\underset{1}{H}\underset{2}{E}\cdot\underset{3}{E}:\underset{4}{E}$, den Wasserstoff beweglich macht, so auch in analogen Gruppierungen, die an Stelle der Elemente 3 und 4 ein ungesättigtes Stickstoffatom haben: $\underset{1}{H}\cdot\underset{2}{E}\cdot\underset{3}{N}:$.

Nun wird uns manche Erscheinung bei der Oxydation von Aminen verständlich: Ammoniak $H_3\ddot{N}$, Azobenzol $C_6H_5.N{=}N.C_6H_5$ und ähnliche stickstoffhaltige Verbindungen sind gegen Oxydationsmittel sehr beständig, während unter anderen Alphylamine $H_3C\ddot{N}H_2$, Hydroxylamine $HO\ddot{N}H_2$, Hydrazine leicht von Sauerstoff angegriffen werden. Die zuerst genannten Verbindungen enthalten eben den reaktiven Stickstoff nicht in der richtigen Atomkombination zum Wasserstoff, während die zuletzt genannten Körper sich dem Typus HE·E: einreihen. Dann müßten von den zwei Äthylhydroxylaminen: $C_2H_5O\ddot{N}H_2$ (α-) und $HO\ddot{N}HC_2H_5$ (β-) das erstere gegen Oxydationsmittel sehr beständig, das letztere (β-) dagegen sehr empfindlich sein, und in der Tat zeigte Gürke bereits 1880[1]), daß α-Äthylhydroxylamin selbst von kochender alkalischer Kupferlösung nicht angegriffen wird, während sein Isomeres in normaler Weise Fehlingsche Lösung reduziert.

---

[1]) Liebigs Ann. **205**, 277 (1880).

Anilin $H_2N(\underset{Bz}{C=C})$ ist leicht oxydierbar, aber auch Dimethylanilin $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}{>}\ddot{N}{-}C_6H_5$ enthält Wasserstoff dem ungesättigten Atom gegenüber in reaktiver Stellung, und da es sich zu Dimethylanilinoxyd:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{CH_3}{>}\overset{\overset{O}{\|}}{N}C_6H_5$$

oxydieren läßt, genügt es der gestellten Forderung.

Analogie in der Reaktionsfähigkeit zeigen weiter $\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3C}{H_3C}{>}N.C_6H_5$ und $CH_3.\overset{\overset{O}{\|}}{C}.C_6H_5$, sowie $C_6H_5.\ddot{N}H.CH_2.COOH$ und $C_6H_5.CO.CH_2.COOH$.

Salpetrige Säure $HO\ddot{N}O$ wird als ungesättigte Verbindung sehr leicht von Permanganat zu Salpetersäure oxydiert. Salpetrigsaures Alkali $NaO\ddot{N}O$, Äthylnitrit $C_2H_5O\ddot{N}O$ usw. widerstehen aber der Oxydation zu Nitrat, weil sie im Gegensatz zur freien Säure keinen Wasserstoff in der erforderlichen Stellung enthalten.

Die Tatsache, daß die Methylgruppe in α-Picolin:

```
        H
        C
   HC ⁄  ⟍ CH
     ‖    |
   HC     C.CH3
      ⟍ ⁄⁄
        N
        ..
```

wesentlich reaktionsfähiger ist als im Toluol:

```
        H
        C
   HC ⁄  ⟍ CH
     ‖    |
   HC     C.CH3
      ⟍ ⁄⁄
        C
        H
```

erklärt Vorländer dadurch, daß das Stickstoffatom in α-Picolin ungesättigt ist, während im Toluol das entsprechende Kohlenstoffatom bereits mit seiner Maximalvalenz wirkt.

Zu den ungesättigten Atomgruppen kommen dann noch die ungesättigten Elemente N, O, S[1]) usw., und damit war ein Kontakt mit der unorganischen Chemie erreicht. Vorländer vertritt die Ansicht, daß die Beziehungen zwischen gesättigten und ungesättigten Verbindungen für anorganische wie für organische Körper, für die Verbindungen der positiven Metalle wie für die negativen Nichtmetalle gelten.

Erwähnt sei noch, daß Vorländer auf Grund interessanter experimenteller Untersuchungen feststellte, daß die Vorzeichen Plus oder Minus bei ein und demselben Radikal je nach dem individuellen Charakter der in Frage kommenden Verbindungen wechseln können. Ja, er führte Beispiele an, wo sogenannte negative Radikale die basischen Eigenschaften einer Verbindung nicht nur nicht vermindern, sondern sie verstärken.

Einen besonders interessanten Fall haben Vorländer und O. Nolte[2]) neuerdings aufgefunden. Obwohl Trimethylamin als tertiäres Amin mit Benzolsulfochlorid nicht reagieren sollte, erhielten diese Forscher aus den beiden Verbindungen einen salzartigen Körper, der sich leicht als Chloroplatinat abscheiden ließ und der eingehend untersucht wurde. Dabei ergab es sich, daß der neue Körper durch Addition von 1 Mol. Benzolsulfochlorid zu 1 Mol. Trimethylamin entsteht. Vorländer und Nolte erblicken in diesem Körper, dessen wässerige Lösung völlig neutral reagiert, den ersten Vertreter einer Art von quarternären Ammoniumsalzen, in denen ein echter Säurerest $C_6H_5.SO_2$ die Stelle eines Alkyls in den Tetramethylammoniumsalzen einnimmt, nämlich:

$$\begin{matrix}(H_3C)_3 \searrow \\ C_6H_5.SO_2 \nearrow\end{matrix} N\,Cl.$$

Nun hat die Benzolsulfosäure stärker saure Eigenschaften als sämtliche Carbonsäuren, ja sogar stärkere als Schwefelsäure. Man hätte darum erwarten können, daß die salzartige Funktion des obigen Ammoniumsalzes durch die im alten Sinne negative Natur

---

[1]) S. Hinsberg, Ber. 43, 901 (1910); Journ. f. prakt. Chem. 84, 184 (1911), fand, daß die Methylenwasserstoffatome im Thiodiglykolsäureester $C_2H_5OCO.CH_2.S.CH_2.COOC_2H_5$ Kondensationsreaktionen geneigter, also reaktionsfähiger sind, als die Methylwasserstoffatome im Essigester. Pummerer konnte (Ber. 43, 1903) zeigen, daß Phenylthioglykolsäureester $C_6H_5.S.CH_2.COOC_2H_5$ in eine Na-Verbindung der Formel $C_6H_5S.CH{=}C{<}^{ONa}_{OC_2H_5}$ überführbar ist. — [2]) Ber. 46, 3215 (1913).

des $C_6H_5.SO_2$-Restes so erheblich beeinflußt worden wäre, daß das Salz durch Wasser ganz oder teilweise gespalten würde. Das ist aber keineswegs der Fall. Die wässerige Lösung des Salzes reagiert völlig neutral, und erst die durch feuchtes Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base zersetzt sich sofort. Die salzartigen und wirklichen basischen Eigenschaften des Ammoniums wurden also durch den Eintritt von $C_6H_5.SO_2$ nicht ersichtlich geschwächt. Dieser und andere sogenannte „negative" Reste sind gar nicht negativ, wirken gar nicht auf die wirklich basischen Eigenschaften des Ammoniums, sondern sie beeinflussen die aminischen, ungesättigten Eigenschaften des Ammoniaks bzw. die des Stickstoffs. „Wenn Ammoniak, Anilin, Nitranilin und Diphenylamin verschiedene Fähigkeit haben, sich additionell mit Wasser zu Basen oder mit Säuren zu Salzen zu vereinigen, so sind gleichwohl diese Stoffe keine Basen, sondern sie haben eine stärkere oder schwächere Aminität." Es gibt nach Vorländer starke und schwache Amine, stärkere und schwächere aminische Eigenschaften, aber keine Aminbasen [1]).

Nach Vorländer haben die Radikale „eine Doppelnatur, die einerseits der negativen und positiven Natur der Elemente, andererseits dem gesättigten und ungesättigten Zustande entspricht [2])".

Es kann somit folgendes als festgestellt gelten: Wenn mehr oder weniger ungesättigte (energiereiche) Atome oder Atomgruppen sich in Nachbarschaft zu CH, NH, OH usw. befinden, so wird der Wasserstoff an den letzteren Atomen leichter ersetzbar, reaktionsfähiger.

Ganz neuerdings hat dann noch O. Hinsberg [3]) die Ansichten von Henrich und Vorländer erweitert.

Betrachtet man die Verbindungen:

I. $C_6H_5 - \overset{\alpha}{C}{=}O - H$

II. $C_6H_5 - \overset{\beta}{C}{=}O - \overset{\alpha}{O} - H$

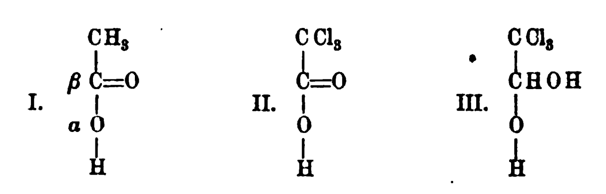
III. $C_6H_5 - \overset{\gamma}{C}{=}O - \overset{\beta}{O} - \overset{\alpha}{O} - H$

1) Journ. f. prakt. Chem. 87, 90 (1913). — 2) Vgl. weiter Vorländer, Ber. 37, 1646, 1651 (1904); Liebigs Ann. 341, 1 ff. (1905); 345, 155, 251 (1906). — 3) Journ. f. prakt. Chem. 84, 169 ff. (1911). Eine neueste Abhandlung im Journ. f. prakt. Chem. 85, 337 (1912) konnte nicht mehr berücksichtigt werden.

so ist unter ihnen nur II eine ausgesprochene Säure. Ihr Wasserstoffatom ist elektrolytisch dissoziierbar, d. h. ionisierbar, aber nur in diesem Sinne reaktionsfähig. III ist eine sehr schwache Säure, deren Salze schon durch Kohlensäure zerlegt werden. In I dagegen ist das Wasserstoffatom zwar nicht ionisierbar, nicht durch Metalle ersetzbar, aber sonst doch recht reaktionsfähig. Es wird leicht gegen Cl, O–OCOCH_3 u. a. ausgetauscht, reagiert unschwer unter dem Einfluß von Cyankalium usw. Diese Reaktionsfähigkeit wird offenbar auch durch die C=O-Gruppe bewirkt. Die Carbonylgruppe vermag also in zweierlei Weise Wasserstoffatome im Molekül reaktionsfähig zu machen. Einesteils in α-Stellung stehend, in besagter Weise reaktivierend, andererseits in β-Stellung stehend, acidifizierend (ionisierend). Wie die Carbonylgruppe verhalten sich andere ungesättigte Gruppen. Wenn sie in α- oder β-Stellung zu Wasserstoffatomen stehen, machen sie diese reaktionsfähig. Aber diese Reaktionsfähigkeit ist nicht die gleiche und ist mindestens graduell verschieden. Bei der α-Stellung ist das Wasserstoffatom nicht sauer, sondern leichter gegen andere Atome und Gruppen austauschbar bzw. leichter an andere Gruppen addierbar. Bei β-Stellung zeigt es diese Reaktionen nicht, sondern hat typisch sauren Charakter. Im ersten Falle ist es nicht ionisierbar, im zweiten ist es ionisierbar bzw. zeigt es Neigung, in den ionisierten Zustand überzugehen.

Nun gibt es aber Atome, die auch in α-Stellung zu einem Wasserstoffatom stehend dieses ionisieren, z. B. Cl und S in HCl und HSH, ersteres stark, letzteres schwach. Solche Atome, die in α-Stellung zum Wasserstoff oder einem Metall diesen zu ionisieren vermögen, bezeichnet Hinsberg als Ionogene 1. Ordnung. Ungesättigte Atomgruppen aber, die in β-Stellung zum Wasserstoff auf diesen die gleiche Wirkung ausüben, nennt er ionogene Gruppen 2. Ordnung.

Betrachtet man nun die Verbindungen:



so ist in I das eine Wasserstoffatom (schwach) ionisiert durch die Atomgruppe C=O in β-Stellung. In II ist das gleiche Wasserstoffatom aber viel stärker ionisiert, und das kann nur durch die Chloratome im Molekül kommen. Daß die Chloratome das nicht allein bewirken, beweist das Chloralhydrat III, das neutral ist. Damit das Wasserstoffatom in II ionisiert werde, ist also primär die C=O-Gruppe in β-Stellung nötig. Wenn sie (und ähnliche ungesättigte Gruppen) vorhanden sind, so vermögen sekundär die Chloratome die Ionisierung zu verstärken. Hinsberg formuliert deshalb den Satz: Ionogene 1. Ordnung wirken auf ein Wasserstoffatom des Moleküls nur dann acidifizierend ein, wenn dieses gleichzeitig unter dem Einfluß eines Ionogens 2. Ordnung steht.

Wie es nun Atome und Atomgruppen gibt, die den sauren (negativen) Charakter einer Verbindung verstärken, so gibt es auch solche, die ihn herabsetzen oder auch in das Gegenteil, den basischen (positiven) Charakter verwandeln.

Das Schwefelatom hat ursprünglich nur negative ionogene Valenzen, denn seine Wasserstoffverbindung ist eine schwache Säure. Ist es aber mit drei Methylgruppen verbunden, so entsteht das Trimethylsulfoniumradikal $(CH_3)_3S$—, das an S eine stark positive ionogene Valenz (—) enthält. Durch die drei Methylgruppen ist also eine Umwandlung, eine Kommutierung des sauren Charakters in einen basischen Charakter verursacht worden. Daher nennt Hinsberg: Kommutierende Atome oder Atomgruppen solche, die auf eine im Molekül befindliche ionogene Valenz verstärkend oder abschwächend einwirken, ohne imstande zu sein, ionogene Valenzen selbst zu erzeugen.

Merkwürdig ist das Verhalten der Vinylengruppe –CH=CH–. Im

```
CH—CH                  /\______CH
||  ||                |  ||    ||
CH  CH      und       |  ||    CH
  \/                   \/ \   /
  CH2                      CH2
Cyclopentadiën            Inden
```

wirkt sie offenbar als negatives Ionogen 2. Ordnung, denn die Methylenwasserstoffatome dieser Verbindungen sind stark reaktionsfähig. Sie kann aber auch entgegengesetzt wirksam sein. Betrachten wir die Kohlenstoffbasen, d. h. die Verbindungen, in denen

OH bzw. O durch Säuren unter Bildung von Verbindungen, die sich wie Salze verhalten, ersetzt werden:

C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5 C_6H_5
CH CH CH CH
CH CH $\xrightarrow{+ H_2Cl_2}$ CH CH
C C
O Cl_2

C
OH $\xrightarrow{+ HCl}$ $(C_6H_5)_3$ C Cl

so sehen wir, daß sie die Hydroxylgruppe, den Sauerstoff bzw. in den Salzen das Anion (Cl) in β-Stellung zu einer oder mehreren Vinylengruppen enthalten. Man kann daraus schließen, daß die Vinylengruppe –CH=CH– in β-Stellung zu Anionen wie Cl, OSO_3H, ONO_2 usw. auch als positives Ionogen 2. Ordnung fungieren kann.

Die Vinylengruppe kann also eine doppelte Funktion haben. Sie vermag Wasserstoffatome, die zu ihr in β-Stellung stehen, zu Kationen, Säurereste in gleicher Stellung zu Anionen zu machen. Nach den oben besprochenen Befunden Vorländers hat diese Annahme nichts Ungewöhnliches mehr [1]).

Ionogene 2. Ordnung üben aber auf Wasserstoffatome an Kohlenstoff in β-Stellung nicht nur und nicht immer acidifizierende Wirkung aus. Sie befähigen diese Wasserstoffatome oft zu Umlagerungen in eine reaktionsfähigere Atomgruppierung, die dann mit Aldehyden, salpetriger Säure, Diazo- und Nitrosoverbindungen, Säureestern u. a. in Reaktion zu treten vermag. O=C–CH= (die Ketoform) z. B., die an sich mit Diazoverbindungen nicht reagiert, lagert sich in HO.C=C= (die Enolform) um, die nach experimentellen Befunden von Kurt H. Meyer [2]) mit der genannten

[1]) Siehe auch A. Kötz, „Betrachtungen über die Reaktivität schwefelhaltiger Atomgruppierungen". Nernst-Festschrift, bei W. Knapp in Halle, S. 227 ff. — [2]) Liebigs Ann. 379, 37 (1911); 380, 212 (1911), s. auch später.

Verbindung kuppelt, während die Ketoform das nicht tut. Analog ist es mit $-CH_2-NO_2$, das in die reaktionsfähige Isonitroform $-CH{=}N{<}^{O}_{OH}$ und $-CH_2-\overset{|}{C}{=}NH$, das in das leicht reagierende $CH{=}\overset{|}{C}-NH_2$ übergeht. Wenn das richtig ist, dann würde sich auch für die merkwürdigen Reaktionsverhältnisse beim Trimethylentrisulfoxyd und Trimethylentrisulfon eine Erklärung bieten. Von diesen beiden ist letzteres stärker sauer als ersteres, aber gegen Aldehyde, Diazobenzol usw. im Gegensatz zum ersteren nicht reaktionsfähig. Nach Hinsberg[1]) wird man daher schließen dürfen, daß die Aciform

$$CH_2{-}SO_2 \longrightarrow CH{=}S{<}^{O}_{OH}$$

sich nur schwierig und unter ganz besonderen Bedingungen bildet.

Außer diesen werden noch eine ganze Anzahl von chemischen Reaktionen durch sogenannte negative Atomgruppen beeinflußt und stehen dabei in einem gewissen Gegensatz zu sogenannten positiven Gruppen. Teils sind die Ursachen dieser Wirkung stereochemischer Art, indem die betreffenden Radikale durch ihre Raumerfüllung Reaktionen hindern, teils ist die chemische Natur der Substituenten von Einfluß. Dieser Einfluß kann nun bei den chemischen Reaktionen teils hinderlich, teils förderlich sein.

Aus den vielen seien nur einige Beispiele ausgewählt[2]): Tetraphenyläthylen $(C_6H_5)_2C{=}C(C_6H_5)_2$ addiert trotz der Doppelbindung kein Brom[3]), ebenso α-Dinitrodiphenyläthylen:

$$\frac{C_6H_5}{NO_2}{>}C{=}C{<}\frac{C_6H_5}{NO_2}$$ [4]).

Um festzustellen, ob dies allein von der negativen Natur der Phenylgruppe abhängt, oder ob auch die Raumerfüllung in Betracht kommt, untersuchte H. Biltz analoge Körper, die statt der Phenylgruppen Halogene enthalten. Er fand dabei, daß diejenigen, welche mit Halogenen stark beladen sind, zwar weiteres Halogen an die doppelte Bindung addieren, aber wesentlich schwerer als sonst.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 85, 351 (1912). — [2]) Eine Zusammenstellung hierüber hat J. Schmidt für eine bestimmte Gruppe dieser Reaktionen gegeben in Ahrens Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 7, Heft 9 u. 10 (1902); s. ferner im Kapitel Tautomerie und Desmotropie, S. 111. — [3]) H. Biltz, Liebigs Ann. 296, 231, 263 (1897). — [4]) J. Schmidt, Ber. 34, 619 (1901).

Emil Fischer und G. Giebe fanden 1898[1]), daß Acetale sich leicht nach dem E. Fischerschen Esterifizierungsverfahren[2]) darstellen lassen, indem sie Aldehyde mit 1proz. alkoholischer Salzsäure behandelten, z. B.:

$$C_6H_5.CHO + 2HOC_2H_5 = H_2O + C_6H_5.CH(OC_2H_5)_2.$$

Als sie diese Reaktion bei substituierten aromatischen Aldehyden studierten, fanden Emil Fischer und Giebe[3]), daß o-Nitrobenzaldehyd leichter in ein Acetal verwandelt wird als Benzaldehyd, und ebenso verhalten sich die folgenden substituierten Aldehyde:

Cl, Cl-C_6H_3-CHO (2,6-Dichlorbenzaldehyd) und Cl, Cl, NO_2-C_6H_2-CHO.

In Analogie mit dem V. Meyerschen Esterifizierungsgesetz bei Säuren hätte man wenigstens bei dem zuletzt aufgeführten Aldehyd das Gegenteil erwarten müssen. „Die elektronegativen Substituenten üben also hier trotz der Orthostellung und trotz ihres hohen Molekulargewichtes eine beschleunigende Wirkung aus[4]).“ Trimethyl-2-4-6-Benzaldehyd wird allerdings etwas schwerer als Benzaldehyd acetalisiert, der Unterschied ist aber keineswegs bedeutend.

Den entgegengesetzten Einfluß zeigten negative Gruppen wieder bei der Acetylierung von Aminen[5]). Freilich liegen hier die Verhältnisse komplizierter und es zeigt sich ein Unterschied in der Wirkung von o- und p-Substitution.

Sehr eingehend und exakt hat P. Jacobson[6]) in Gemeinschaft mit seinen Schülern den Einfluß verschiedener Substituenten bei der Umlagerung von Hydrazinverbindungen festgestellt. Wenn in diesen Verbindungen bzw. den entsprechenden Azokörpern beide p-Stellungen zur Hydrazo- bzw. Azogruppe mit Wasserstoff besetzt sind, so werden sie vorzugsweise zu Diamidodiphenylderivaten (sogenannten Benzidinbasen reduziert:

$$H{-}C_6H_4{-}NH{-}NH{-}C_6H_4{-}H \longrightarrow H_2N{-}C_6H_4{-}C_6H_4{-}NH_2.$$

[1]) J. Schmidt, Ber. 34, 619 (1901). — [2]) Ber. 30, 3053 (1897). — [3]) Ber. 31, 545 (1898). — [4]) H. Biltz, Liebigs Ann. 296, 231, 263 (1897). — [5]) Ber. 27, 93 (1894). — [6]) Ber. 25, 992; 26, 681, 688, 699; 27, 2700; 28, 2541; 29, 2680; 31, 890; 36, 3841, 3857, 4069, 4093; Liebigs Ann. 287, 97 (1895); 303, 290 (1898).

Wenn sich aber bei einem Benzolkern in p-Stellung zur Hydrazogruppe ein Substituent R befindet, so verläuft die Umlagerung in der Hauptsache anders. Die Atomverschiebung vollzieht sich dann gleichsam nur zur Hälfte und es werden Monoamidoderivate des Diphenylamins, sogenannte Semidine gebildet. Je nachdem die Amido- zur Imidogruppe in o- oder p-Stellung tritt, findet o- oder p-Semidinumlagerung statt.

R
-NH- (o-Semidin)
R-NH-NH-
NH_2
R- -NH- $-NH_2$
(p-Semidin)

Außerdem kann noch Benzidinumlagerung und Spaltung in zwei Monamine stattfinden, und oft laufen bei der Reduktion eines Azokörpers mit Zinnchlorür und Salzsäure alle diese Prozesse nebeneinander her, z. B. beim Chlorazobenzol. Es zeigte sich nun, daß für die Mengen, in denen die einzelnen Umlagerungs- bzw. Spaltungsprodukte entstehen, nicht nur die Stellung der Substituenten R im Molekül von Einfluß sind, sondern auch ihre chemische Natur. Jacobson prüfte diesen Einfluß an neun Substituenten in Parastellung, nämlich an Cl, Br, J, OC_2H_5, $O.CO.CH_3$, $N(CH_3)_2$, $NH.CO.CH_3$, CH_3, COOH.

Von den Ergebnissen seien einige hervorgehoben[1]): „Besonders prägnant ist der starke Einfluß, welchen der Eintritt von Alkyl oder von Acyl in das zur Azogruppe p-ständige Hydroxyl oder Amid hervorruft.

Während das p-Äthoxyhydrazobenzol ausschließlich die Semidinumlagerung erleidet und sich als vollständig unfähig zur Diphenylumlagerung erweist, verhält sich das p-Acetoxyhydrazobenzol gerade entgegengesetzt. Es lieferte gar kein Semidin, sondern ausschließlich Diphenylbase.“ — „Ebenso üben Alkyle und Acyle einen einander entgegengesetzten Einfluß aus, wenn sie in das Amid des p-Amidoazobenzols eingefügt sind; aber hier liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt wie bei den Derivaten des p-Oxyazobenzols. Denn das Dimethylderivat des

---

1) Liebigs Ann. **303**, 296 (1898).

Amidohydrazobenzols lagert sich der weitaus überwiegenden Menge nach in eine Diphenylbase, das Acetylderivat im Gegensatz dazu in ein Semidin um." Die freien Amido- und Oxyhydrazoverbindungen erleiden keine Umlagerung, sondern Spaltung in zwei Amine. „Während sonach die Substituenten OC_2H_5, $OCOCH_3$, $N(CH_3)_2$, $NHCOCH_3$ eine ganz spezifische Wirkung auf den Umlagerungsprozeß ausüben, ist die Wirkung der Substituenten CH_3, Cl, Br, J weit weniger zugunsten einer bestimmten Richtung ausgeprägt." Ein in p-Stellung zur Azogruppe befindliches Methyl disponiert gleichzeitig zugunsten der Semidin- und der Diphenylumlagerung. „Für die halogenierten Hydrazobenzole aber ist mit voller Sicherheit nachgewiesen, daß sie annähernd gleiche Neigung zur Semidin- wie zur Diphenylumlagerung zeigen und daher in beiderlei Weise verändert werden."

Bei diesen Umlagerungsprozessen wird häufig auch der Substituent R abgespalten. Den vier Substituenten, welche bei der Umlagerung nicht abgespalten werden und demnach mit großer Festigkeit am Benzolkern haften, OC_2H_5, $N(CH_3)_2$, $NHCOCH_3$, CH_3, stehen vier andere gegenüber, die mit geringerer oder größerer Leichtigkeit während der Umlagerung dem Benzolkern entrissen werden und durch ihren Austritt eine zur Diphenylbindung verwendete Lücke schaffen: Cl, Br, $OCOCH_3$, COOH.

Höchst auffallend ist dabei die Leichtigkeit, mit der das Oxyacetyl abgespalten wird. Man könnte glauben, daß bei der Einwirkung der salzsauren Zinnchlorürlösung zuerst die Oxyacetylgruppe verseift wird und dann erst der Reduktionsprozeß in Gang kommt. Dann müßte der freie Oxyazokörper unter analogen Verhältnissen ebenfalls eine Benzidinbase geben. „Es ist aber durch besondere Versuche nachgewiesen worden, daß unter den gleichen Bedingungen, bei denen die Acetylverbindung beträchtliche Mengen Benzidin entstehen läßt, das freie Oxyazobenzol keine Spur von Benzidin liefert. Es ist mithin ein ganz spezifischer Einfluß des in das Hydroxyl eingefügten Acyls, der die Bindung des Hydroxylsauerstoffs an den Benzolkern so weit lockert, daß sie unter den äußerst milden Bedingungen des Versuches, der unterhalb 40° sich abspielt, gesprengt wird[1]).

---

[1]) Liebigs Ann. 303, 300 (1898).

Durch Einwirkung von Harnstoffchlorid auf β-Acidylphenylhydrazine:

$$\begin{matrix} NH.CO.R \\ | \\ C_6H_5.NH \end{matrix} + ClCONH_2 = HCl + \begin{matrix} NH.CO.R \\ | \\ C_6H_5.N.CO.NH_2 \end{matrix}$$

$$= H_2O + \begin{matrix} N{=}C.R \\ | \quad \geqslant N \\ C_6H_5.N{-}C{-}OH \end{matrix}$$

erhielten H. Rupe und Labhardt auf synthetischem Wege Phenyloxytriazole. Bei der Verallgemeinerung dieser Synthese fanden sie nun, daß nur dann Oxytriazole entstanden, wenn R kein ungesättigter (im alten Sinne negativer) Rest war. Ein Oxytriazol, bei dem $R = C_6H_5$ ist, konnte nicht erhalten werden, wohl aber eines mit $R = CH_2.C_6H_5$. Um zu prüfen, ob die Phenylgruppe durch ihre räumliche Ausdehnung die Bildung des Diphenyloxytriazols verhindere, ließen H. Rupe und G. Metz β-Hexahydrophenylhydrazin auf Harnstoffchlorid einwirken, einen Körper, bei dem also $R = C_6H_{11}$ statt C_6H_5 war, und nun bildete sich wieder glatt 1-Phenyl-3-hexahydrophenyl-5-oxytriazol:

$$\begin{matrix} N{=}CC_6H_{11} \\ | \quad \geqslant N \\ C_6H_5.N{-}C{-}OH \end{matrix}$$

Daraus folgte, daß eine sterische Hinderung der Phenylgruppe nicht die Ursache für das Versagen der Reaktion bei $R = C_6H_5$ sein konnte, und es lag nahe, anzunehmen, daß der ungesättigte Charakter des Phenyls die Hemmung bildet. Sie verwendeten daher Phenylhydrazine mit $R = -CH_2.CH_2.CH_3$, $R = CH{=}CH.CH_3$, $R = CH_2.CH_2C_6H_5$ und $R = CH{=}CH.C_6H_5$. Dabei zeigte sich, wie mit der Zunahme des ungesättigten Charakters von R auch die Ausbeute an Oxytriazol sich verschlechterte bzw. ganz ausblieb.

Weiter sei einer Beobachtung F. Kehrmanns gedacht[1]), die sich auf den Übergang von Chinonen in Hydrochinone und den umgekehrten Vorgang bezieht. „Die Oxydationskraft der Chinone, d. h. ihre Neigung, unter Wasserstoffaufnahme in Hydrochinon überzugehen, ist bekanntlich um so größer, je niedriger homolog und je negativer substituiert dieselben sind. Gerade umgekehrt wächst die Oxydierbarkeit der Hydrochinone sowohl mit der Molekulargröße wie mit der Anhäufung relativ positiver Substituenten im Molekül derselben. Daher kommt es denn, daß

[1]) Ber. 31, 979 (1898).

sich Hydrothymochinon mit Benzochinon zu Thymochinon und Hydrobenzochinon umsetzt, sowie nach einer Beobachtung von C. Graebe Tetrachlorhydrochinon von Thymochinon zu Chloranil oxydiert wird, indem Trichlorhydrochinon entsteht.

Oxyhydrochinon und Aminohydrochinon oxydieren sich häufig schon durch den Luftsauerstoff mit solcher Energie, daß ihre Darstellung infolge davon Schwierigkeiten begegnet. Diese Hydrochinone werden jedoch häufig durch Acetylierung luftbeständig, weil der positive Charakter der Amino- und Hydroxylgruppen dadurch abgeschwächt wird. So liefert das äußerst oxydable 4-Amino-1,2-Hydronaphthochinon ein luftbeständiges Acetaminoprodukt.

Während Brenzcatechin luftbeständig ist, oxydiert sich Hydro-β-naphthochinon langsam und Hydrophenanthrenchinon rasch an der Luft zum entsprechenden Chinon.“

Bei seinen Studien über die Einwirkung von Diazobenzol auf Glutaconsäureester fand F. Henrich[1]), daß die so entstehenden Benzolazo-glutacononsäureester-hydrazone (I) mehr oder weniger leicht Alkohol nach folgender Gleichung abspalten:

$$\begin{array}{l} C_2H_5OCO.C{=}N{-}N\boxed{H}C_6H_5^{*} \\ \qquad\quad CH \\ Aryl{-}N{=}N{-}C{-}CO\boxed{OC_2H_5} \\ \qquad\qquad I. \end{array} = C_2H_5OH + \begin{array}{l} C_2H_5OCO{-}C{=}N \\ \qquad\qquad CH \quad N.C_6H_5 \\ Aryl{-}N{=}N\,C{=}CO \\ \qquad\qquad II. \end{array}$$

und in Pyridazonderivate (II) übergehen. Die relative Leichtigkeit dieser Alkoholabspaltung hängt nun einerseits von der Natur und andererseits von der Stellung von Substituenten in der Phenylgruppe ab. Negative Substituenten wie Cl, Br, NO_2 in m- und p-Stellung der mit * bezeichneten Phenylgruppe bewirken es, daß die Alkoholabspaltung nach obiger Gleichung wesentlich rascher erfolgt.

Nachdem Kurt H. Meyer und Lenhardt[2]) die überraschende Entdeckung gemacht hatten, daß Phenoläther ebenso mit Diazoverbindungen kuppeln können wie Phenole und dabei Äther von Oxyazoverbindungen geben, untersuchten sie auch den Einfluß der Substitution auf diese Kuppelungsreaktion[3]). Dabei ergab sich für die Diazokomponente, daß Mono- und Dinitrodiazobenzole viel energischer kuppeln als Diazobenzol und ebenso verhielten

---

[1]) Liebigs Ann. 376, 131 (1910). — [2]) Ebenda 398, 74 (1913). — [3]) Ber. 47, 1741 (1914); s. a. Auwers, Ber. 47, 1275 (1914).

sich die Diazoverbindungen halogenierter Aniline. Kurz, „je negativer also die Substituenten der Diazoverbindungen sind, desto energischer kuppeln diese mit Phenoläthern“. Bei der anderen Komponente, den Phenoläthern, war die Sache aber umgekehrt, p-Nitroanisol, Nitro-, Sulfosäure-, Carbonsäurederivate von Naphtholäthern kuppelten gar nicht oder viel langsamer als die nicht substituierten Äther. „Hier wirken negative Substituenten der Kuppelung entgegen.“

Durch Einwirkung von Natriummalonester auf das Chlorid der Bernsteinsäure erhielt J. Scheiber[1]) ein Cyclopentanderivat der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \quad COOC_2H_5 \\ | \qquad\quad >C< \\ CH_2.CO \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

I.

Als er an Stelle von Na-Malonester Natracetessigester zur Einwirkung brachte, erhielt er aber eine Verbindung mit offener Kette, nämlich den Succinylacetessigester:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\quad /COOC_2H_5 \\ CH_2.CO.CH \\ | \qquad\qquad\quad \backslash COCH_3 \\ CH_2.COOH \end{array}$$

II.

Aus diesem Körper konnte in keiner Weise eine ringförmige Verbindung, etwa

$$\begin{array}{l} CH_2.CO \quad COCH_3 \\ | \qquad\quad >C< \\ CH_2.CO \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

III.

durch Abspaltung von Wasser erhalten werden. „Die ziemliche Beständigkeit des Komplexes I gegenüber der Nichtentstehung von III ist ein Beispiel für den lockernden Einfluß, den der Ersatz von weniger negativem Carbäthoxyl durch das negativere Acetyl ausübt.“

In einer interessanten Arbeit zeigte Brojendra Nath Ghosh[2]) einen wichtigen Einfluß der Konstitution auf die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs (s. d. später). Danach wird die Fähigkeit von Verbindungen mit einem oder zwei Sauerstoffatomen in einem Ring mit Säuren Salze zu bilden durch ungesättigte und negative Gruppen hervorgerufen und weiter verstärkt.

---

[1]) Ber. 44, 2423 (1911). — [2]) Journ. Chem. Soc. London 107, 1588 (1915); Chem. Zentralbl. 1916, I, 216.

Die Beispiele ließen sich noch beliebig vermehren[1]), ja bei den weitaus meisten Reaktionen der organischen Chemie dürfte sich ein hemmender oder fördernder Einfluß (ungesättigter, säurebildender) negativer Radikale im Vergleich zu positiven Gruppen mit allmählichen Übergängen nachweisen lassen (vgl. später bei Tautomerie und Desmotropie, S. 226 f.). Darum sollte jede wichtigere Reaktion auch nach dieser Richtung hin systematisch studiert werden.

Ohne Zweifel ist die historisch überkommene Bezeichnung der in Rede stehenden Gruppen als negative Radikale keine charakteristische. Vorländer schlug deshalb vor, in der Atomkombination:

$$\underset{1}{\mathrm{H}}\underset{2}{\mathrm{E}}.\underset{3}{\mathrm{E}}:\underset{4}{\mathrm{E}}$$

die ungesättigten Elemente 3 und 4 „reaktive Gruppe" zu nennen[2]), da sie sowohl physikalisch wie chemisch reaktiv ist. Jene reaktionserleichternde und auflockernde Wirkung spricht dieser Forscher kurz als „reaktive Wirkung" an[3]). Jacobson und Stelzner meinen dagegen[4]), daß die Bezeichnung „reaktive Gruppe" besser auf die reaktionsfähige (Methylen-)Gruppe passen würde, als auf das reaktionserleichternde Radikal. Dann könnte man das letztere als „reaktivierende Gruppe" bezeichnen und wie früher von „negativer Natur", jetzt von „reaktivierender Wirkung" gewisser Atome und Radikale sprechen.

Da nun ungesättigte Atome oder Atomgruppen nur in ganz bestimmten Stellungen reaktivierend wirken, z. B. in

HE.E:E,

so liegt es nahe, anzunehmen, daß diese Gruppierung als Ganzes die Reaktion einleitet, welche schließlich zur Substitution des Wasserstoffs führt. Dann wäre es meines Erachtens am angemessensten, wenn man die ganzen Gruppierungen

HE.E:, HE.E:E usw.

als „reaktive Gruppen" bezeichnen würde. Die ungesättigte Gruppe, sogenannte ionogene Gruppe II. Ordnung, ist dabei eine „reaktivierende Gruppe", sie wirkt, kurz gesagt, „reaktivierend" und die Wasserstoffatome sind einfach ersetzbar oder „reaktionsfähig". Vorländer empfiehlt, die Bezeichnung der Elemente-

---

[1]) S. a. Wieland, Habilitationsschrift, S. 9. München, V. Höfling, 1904. — [2]) Ber. 34, 1633 (1901). — [3]) Liebigs Ann. 320, 112 (1902). — [4]) V. Meyer-Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 419.

gruppen als positive und negative ganz zu vermeiden, die Scheidung der chemischen Elemente in positive und negative dagegen beizubehalten[1]).

Gleichsam zur Überleitung in das Kapitel VIII sei Vorländers[2]) Ansicht über wirklich positive und negative Atome oder Gruppen hier gegeben. Innerhalb einer chemischen Verbindung existieren zwischen den Elementen Potentialdifferenzen, so daß zwischen den Atomen eines Moleküls Gegensätze oder Spannungen zustande kommen. Welche Elemente oder Radikale dann als positiv oder negativ anzusprechen sind, das ergibt sich annähernd schon aus dem periodischen System, dann aus dem chemischen Verhalten der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen als Basen oder Säuren und aus dem elektrochemischen Verhalten. Manche Elemente können, wie wir später sehen werden, nach Vorländers und anderen Untersuchungen als positiv und negativ auftreten, wobei sowohl der verschiedene Sättigungsgrad als auch die Natur der betreffenden Elemente den positiven und negativen Charakter beeinflussen. Darum lassen sich die Elemente nicht zu einer feststehenden Spannungsreihe anordnen. Die höhere Wertigkeit wirkt oft bei Metallen in der Richtung des Negativen, bei Nichtmetallen in der Richtung des Positiven.

Festere Bindung entspricht einer geringeren Spannung, lockere Bindung einer größeren Spannung zwischen den Atomen[3]). Die Art des Gegensatzes bzw. der Spannung bezeichnet Vorländer als + oder — um von irgend einer Valenztheorie unabhängig zu bleiben.

VIII.

Neuere Ansichten über die gegenseitige Einwirkung von Molekülen aufeinander.

Schon früh war man zu der Ansicht gekommen, daß den Additionen von Molekülen, wie Cl_2, HX (X = Säurerest), an doppelte Bindungen, der Substitution von Wasserstoff durch Halogen- und Säurereste in organischen Körpern, Anlagerungsverbindungen vorhergehen müssen. Kekulé äußerte sich in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, Bd. I, S. 142, folgendermaßen über den Verlauf chemischer Reaktionen: „Wenn zwei Moleküle aufeinander

[1]) Liebigs Ann. **320**, 103 (1901). — [2]) Ber. **52**, 263 (1919). — [3]) Ber. **37**, 1646 (1904).

einwirken, so ziehen sie sich zunächst vermöge der Affinität an und lagern sich aneinander; das Verhältnis zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann häufig, daß Atome in engsten Zusammenhang kommen, die vorher verschiedenen Molekülen angehört hatten. Deshalb zerfällt die Atomgruppe, welche nach einer Richtung geteilt sich aneinander gelagert hatte, so daß jetzt Teilung nach anderer Richtung stattfindet."

Fig. 16.

Vor der Zersetzung — während — nach der Zersetzung

a, a_1, b, b_1 — I — II — III

Solche Anlagerungsverbindungen werden auch durch die neueren Theorien als Zwischenprodukte für jene Prozesse direkt gefordert. Wenn man lange Zeit solche Additionsverbindungen nur vereinzelt kennen lernte, so lag das daran, daß man nicht lange danach suchte oder daß sie zu unbeständig waren, um genügend charakterisiert zu werden. Neuerdings sind aber die Methoden und Reagenzien[1]) zahlreicher geworden, durch die man solche Zwischenprodukte nachweisen und isolieren kann. Außer auf optische Methoden sei auf die sogenannte „thermische Analyse" hingewiesen, die bereits von R. Kremann[2]), Ph. Guye[3]) und seinen Schülern, von Holleman, Schmidtlin u. a. für die organische Chemie nutzbar gemacht wurde und bei der man Anzeichen für die Existenz neuer Verbindungen erhalten kann. Dann gelang es unter anderen H. Wieland, P. Pfeiffer, G. Reddelien, solche Anlagerungsverbindungen auch zu fassen und näher zu studieren.

Damit und mit der Erkenntnis, daß auch einfach gebundene Atome Nebenvalenzen besitzen können, ist die Frage nach dem Mechanismus der chemischen Einwirkung von Molekülen aufeinander in ein neues Stadium getreten. Im Sinne z. B. der

---

[1]) Bewährte Reagenzien auf Molekülverbindungen sind Tetranitromethan $C(NO_2)_4$, $SnCl_4$, $SnBr_4$ (s. Liebigs Ann. 376, 286). — [2]) Monatshefte f. Chem. 25 ff. — [3]) Journ. de Chim. phys. 8, 119, 189, 340 (1910); vgl. auch B. N. Menschutkin, ebenda 9, 641 (1911); 11, 674 (1913); vgl. auch die Arbeiten von M. G. Baume im Journ. de Chim. phys. 9 u. 10.

Thieleschen Theorie nahm man z. B. an, daß sich primär die Spaltstücke des einen Moleküls (z. B. Br) an beide Atome einer doppelten Bindung anlagern zu z. B.

$$\begin{matrix} Br & Br \\ \vdots & \vdots \\ :C & = & C: \end{matrix},$$

das sich dann zu

$$\begin{matrix} Br & Br \\ | & | \\ =C & - & C= \end{matrix}$$

umlagert. Es konnte aber auch sein, daß primär nicht getrennte Molekülteile, sondern daß sich die ganzen Moleküle an den Stellen zusammenlagern, wo ihre Atome Nebenvalenzen besitzen, z. B.

$$\begin{matrix} Br_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ C=C \end{matrix}.$$

Eine offene Frage war darum lange Zeit die nach der Konstitution solcher Additionsprodukte. Waren sie im Sinne von Thieles Theorie konstituiert, z. B.

$$\begin{matrix} Br & Br \\ \vdots & \vdots \\ :C & = & C: \end{matrix},$$

war also in ihnen das Brommolekül bereits gespalten oder wurde in ihnen nur eine Partialvalenz abgesättigt, z. B.

$$\begin{matrix} Br_2 \\ \vdots \quad \vdots \\ :C=C \end{matrix} \text{[1]} \quad \text{oder} \quad :C=O \cdots HX \quad \text{oder} \quad :C=O\begin{matrix} X \\ H \end{matrix} \quad \text{bzw.} \quad :C\begin{matrix} OH \\ X \end{matrix}\ ?$$

Lange war diese Unsicherheit der allgemeinen Aufnahme hinderlich. Eine Entscheidung dieser Fragen und ein anschauliches Bild über den Mechanismus ergab sich besonders aus Untersuchungen von P. Pfeiffer und anderen Forschern, und wir wollen kurz das Wesentlichste davon kennen lernen.

Durch systematische Studien hatten P. Pfeiffer[2]) und seine Mitarbeiter gefunden, daß Verbindungen mit einer Carbonylgruppe wie Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester, Amide beim Behandeln mit Metallchloriden wie $SnCl_4$, $SnBr_4$ (kurz MeX_4) und mit Säuren HX (X = Säurerest) ganz allgemein Additionsprodukte geben. Sie wiesen überzeugend nach, daß die analoge Zusammensetzung

---

[1]) Vgl. A. Wohl, Ber. **52**, 52 (1919); Tschitschibabin, Journ. f. prakt. Chem. **86**, 381 (1912). — [2]) Liebigs Ann. **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); **404**, 13 (1914).

dieser Körper, ihr leichter Zerfall in die Komponenten und ihr ganzes Verhalten am besten erklärt wird, wenn man annimmt, daß der Addend (MeX_4, HX) sich zunächst an die geringe Affinität (Residualaffinität) der am Carbonylsauerstoff vorhandenen Partialvalenz anlagert

$$\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O\cdots MeX_4 \text{ bzw. } \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O\cdots HX.$$

Ist diese abgesättigt, so kann je nach der Natur des Addenden noch weitere Affinität vom Sauerstoffatom beansprucht werden (man kann das an den etwa auftretenden Wärmetönungen merken) und diese wird dann der Bindung des Carbonylkohlenstoffs entzogen. Dadurch wird an diesem Kohlenstoffatom Affinität frei, was Pfeiffer graphisch folgendermaßen darstellt:

$$\left(\begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>C{=}O\cdots + \cdots MeX_4 \text{ bzw. } \cdots HX \longrightarrow\right) \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{\downarrow}{C}{=}O\text{---}MeX_4$$

$$\text{bzw. } \begin{matrix}R\\R'\end{matrix}\!\!>\underset{\downarrow}{C}{=}O\cdots HX.$$

Der Pfeil deutet hierbei die frei werdende Affinität an. Sie kann je nach der Natur der reagierenden Komponenten größer oder kleiner sein, in jedem Falle aber eine erhöhte Reaktionsfähigkeit dieses Kohlenstoffatoms hervorrufen [1]). Dadurch sind z. B. die zahlreichen katalytischen Wirkungen verständlich, die Metallsalze und Säuren so oft hervorrufen. Diese einfache Theorie von Pfeiffer — man nennt sie die Pfeiffersche Halochromietheorie, weil dieser Forscher sie zur Erklärung der Halochromieerscheinungen aufstellte — hat bereits zur Erklärung der verschiedensten Erscheinungen gute Dienste geleistet und sich als recht entwickelungsfähig gezeigt. Auf des Autors Folgerungen aus seiner Theorie werden wir bei der Besprechung der Halochromie, den Lackfarbstoffen, der Waldenschen Umkehrung, noch zu sprechen kommen. Hier wollen wir zunächst bemerkenswerte Untersuchungen von G. Reddelien [2]) kennen lernen, die sich auf obige Theorie stützen. Dieser Forscher zeigte zunächst, daß organische Verbindungen, die eine C=O-Gruppe enthalten, im Sinne von Pfeiffers

[1]) Im Sinne der modernen Elektronentheorie kann man annehmen, daß dadurch Valenzelektronen gelockert werden (s. S. 105), was spektralanalytisch einer Verschiebung der selektiven Lichtabsorption in den sichtbaren Teil des Spektrums entsprechen würde. — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 91, 213 (1915).

Theorie ganz allgemein Additionsprodukte mit HNO_3 geben können. Teils lassen solche Verbindungen sich fassen und von den zahlreichen Anlagerungsverbindungen, die Reddelien beschrieb, seien nur folgende Nitrate angeführt: $C_6H_5.CHO.HNO_3$, $C_6H_5COCH_3.NHO_3$, $C_6H_5COC_6H_5.HNO_3$, $C_{10}H_{16}.HNO_3$ (Kampfernitrat) usw.[1]). Teils kann man deutliche Anhaltspunkte für ihre Existenz erhalten. Auch bei diesen Verbindungen ist es am wahrscheinlichsten, daß die Anlagerung der Säure an den Sauerstoff der Carbonylgruppe erfolgt, so wie es die Pfeiffersche Formulierung angibt. Dann zeigte Reddelien, daß nicht nur Körper mit CO-Gruppen, sondern auch solche mit C=N, N=N, mit HNO_3 zwar lockere, aber wohl charakterisierbare Additionsverbindungen geben können. Körper mit C=C dagegen lieferten nur Anzeichen von Addition der Säure, aber keine isolierbaren Anlagerungsprodukte. Da das Oxydationsvermögen, die leichte Wasseranziehung und die bedeutende Flüchtigkeit der Salpetersäure die Reindarstellung solcher Additionsprodukte zu verhindern schienen, ließ Reddelien statt HNO_3 die ebenfalls sehr stark saure Pikrinsäure $HOC_6H_2(NO_2)_3$ auf Körper mit Kohlenstoffdoppelbindungen einwirken und erhielt nun ganz analog zusammengesetzte Anlagerungsverbindungen, wie sie Salpetersäure mit Carbonyl-, Carbimin- und Azoverbindungen gibt, z. B.:

$$C_6H_5.CHO.HOC_6H_2(NO_2)_3,\ C_6H_5.CO.CH_3.HOC_6H_2(NO_2)_3 \text{ usw.}$$

Die letzteren Körpergruppen gaben ihrerseits mit Pikrinsäure wieder analoge Additionsprodukte:

$(C_6H_5)_2C{=}N.C_6H_5.HOC_6H_2(NO_2)_3$ (Benzophenonanilpikrat),

ferner:

$C_6H_5.N{=}N.C_6H_5.HOC_6H_2(NO_2)_3$ (Azobenzolpikrat) u. a.[2]).

Die Nitrate sind leicht veränderlich und werden schon durch Wasser ganz oder teilweise in ihre Komponenten gespalten. Die Spaltung ist eine Gleichgewichtsreaktion folgender Art:

$$C_6H_5.CHO.HNO_3 + H_2O \rightleftarrows C_6H_5.CHO + HNO_3.H_2O.$$

Darum muß bei der Darstellung solcher Salpetersäureadditionsprodukte die Konzentration der Salpetersäure sehr genau innegehalten werden. Zu starke Salpetersäure kann das Ausgangsmaterial nitrieren, zu schwache kann das Additionsprodukt durch ihren Wassergehalt spalten.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 91, 213 (1915). — [2]) Ebenda, S. 214.

Ganz analog verhalten sich die Pikrate. Bei ihnen ist das Lösungsbestreben (das ist der osmotische Druck) oft größer als die chemische Affinität der Komponenten, und wenn man ein Pikrat in einem Lösungsmittel löst, in dem die eine Komponente schwer, die andere leicht löslich ist, so wird das Pikrat ganz oder zum Teil nach einer Gleichgewichtsreaktion gespalten[1]). Im Sinne der oben mitgeteilten Pfeifferschen Halochromietheorie stellt Reddelien die Konstitution dieser Additionsprodukte folgendermaßen dar:

$$\begin{array}{c} R \\ | \\ R'\!-\!C\!\rightarrow \\ \| \\ O\cdots HNO_3 \end{array} \qquad \begin{array}{c} R \\ | \\ R'\!-\!C\!\rightarrow \\ \| \\ N\cdots HNO_3 \\ | \\ R \end{array} \qquad \begin{array}{c} R \\ | \\ N\!\rightarrow \\ \| \\ N\cdots HNO_3 \\ | \\ R \end{array} \qquad \begin{array}{c} R \\ | \\ R\!-\!C\!\rightarrow \\ \| \\ R\!-\!C\cdots HOC_6H_2(NO_2)_3. \\ | \\ R \end{array}$$

Nun beobachtete Reddelien, daß eine auffallende Veränderung in der Stabilität dieser Additionsprodukte eintritt, wenn die addierende Doppelbindung mit einer zweiten in Konjugation steht. Ist nämlich die zweite Doppelbindung eine C=O- oder C=N-Gruppe, so ist das Additionsprodukt weniger stabil, d.h. leichter durch Wasser zerlegbar und auch sonst unbeständiger als die entsprechende Verbindung mit einfacher Doppelbindung. Benzophenonnitrat $(C_6H_5)_2CO \cdot HNO_3$, Fluorenonnitrat $(C_6H_4)_2CO \cdot HNO_3$ sind einen halben bzw. zwei Tage beständig, Benzilnitrat $(C_6H_5CO)_2 \cdot HNO_3$ dagegen zersetzt sich sofort, Phenanthrenchinonnitrat $(C_6H_4CO)_2 \cdot HNO_3$ hält sich kaum eine halbe Stunde lang. Ganz analog sind die Säureadditionsprodukte des Benzildianils

$$\begin{array}{ccc} & C_6H_5 & C_6H_5 \\ & | & | \\ & N & N \\ & \| & \| \\ C_6H_5 \cdot & C\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\! & C\!-\!C_6H_5 \end{array}$$

unbeständiger als die des Benzophenonanils

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ N \\ \| \\ C_6H_5\!-\!C\!-\!C_6H_5. \end{array}$$

Ist aber die zweite Doppelbindung eine Kohlenstoffdoppelbindung, kommen Verbindungen mit den Gruppierungen:

$$O{=}C{-}C{=}C \qquad N{=}C{-}C{=}C \qquad C{=}C{-}C{=}C$$

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **91**, 216 (1915); s. auch Behrend, Journ. phys. Chem. **10**, 278 (1892).

in Betracht, so wird die Stabilität der Additionsprodukte auffallend erhöht. Nitrat und Pikrat des Zimtaldehyds sind wochenlang beständig, während die analogen Verbindungen des Benzaldehyds sich nur einige Stunden halten. Dieselben Beständigkeitserscheinungen finden wir bei den gleichen Additionsprodukten des Benzalacetons, Benzalacetophenons und Dibenzalacetons einerseits gegenüber denen des Acetophenons und Benzophenons andererseits und anderen Verbindungen. Ja, Reddelien konnte den Affinitätsunterschied zwischen den Gruppen O=C–C=O, O=C und O=C–C=C zahlenmäßig darstellen, nachdem er Nitrate von deren Derivaten in gleichartiger Weise mit verdünnter Salpetersäure zersetzt und den Grad der Hydrolyse bestimmt hatte. Dieser betrug

beim $C_6H_4CO.CO.C_6H_5.HNO_3$ . . . . . etwa 70 Proz.
„ $C_6H_5.CO.C_6H_5.HNO_3$ . . . . . . „ 34 „
„ $C_6H_5.CH.CO.C_6H_5.HNO_3$ . . . . „ 6 „

Benachbarte Doppelbindungen üben also gleichsam einen konservierenden Einfluß auf die Additionsprodukte aus. Im Sinne der Theorie müßte aber einer verstärkten Partialvalenz am O der CO-Gruppe auch eine verstärkte Partialvalenz am C-Atom in 4-Stellung entsprechen, was in folgender Formulierung zum Ausdruck kommt:

$$C_6H_5.\overset{4}{C}H=\overset{3}{C}H-\overset{2}{C}H=\overset{1}{O} \quad \downarrow \quad \vdots\ HNO_3,$$

wobei der Doppelpfeil die verstärkte Partialvalenz andeutet. In der Tat sahen wir bereits, wie Staudinger und Kon zu diesem Resultate kamen[1]). Bruni und Tornani[2]) sowie Thiele und Henle[3]) zeigten, daß von den beiden ungesättigten aromatischen Kohlenwasserstoffen:

$$R-C_6H_4-CH_2-CH=CH_2 \quad \text{und} \quad R-C_6H_4=CH=CH-CH_3$$

nur der zweite leicht eine Additionsverbindung mit Pikrinsäure gibt, bei dem die Doppelbindungen alle konjugiert sind. So erst

---

[1]) Vgl. auch Staudinger, „Die Ketene", S. 108 ff., Stuttgart 1912, sowie Thiele, Liebigs Ann. 306, 102, Anm. — [2]) Atti R. Acad. Lincei [5] 13, II, 184 (1904); Chem. Zentralbl. 1904, II, 954. — [3]) Liebigs Ann. 347, 295 (1906).

erlangte die Partialvalenz eine genügende Größe, um mit Pikrinsäure reagieren zu können. Auch die Tatsache, daß Benzol, Naphthalin, Anthracen Pikrate geben, führt Reddelien auf die gleichen Verhältnisse zurück und formuliert das Pikrat des Benzols folgendermaßen:

$$\leftarrow C_6H_6 \cdots HOC_6H_2(NO_2)_3$$ [1].

Während nun die Pikrate sich (außer Spaltung in die Komponenten) nicht viel weiter verändern können, ist das bei den Nitraten anders. Sie sind imstande, sich durch weitere chemische Einwirkung in Nitrokörper zu verwandeln. Reddelien formuliert das wie folgt:

$$\begin{matrix} R.CH\rightarrow \\ \| \\ R.CH—HNO_3 \end{matrix} = \begin{matrix} R.CHOH \\ | \\ R.CHNO_2 \end{matrix} = H_2O + \begin{matrix} R.CH \\ \| \\ R.C.NO_2 \end{matrix}$$

und setzt damit in Parallele die Einwirkung von Brom auf die Äthylenbindung, in Anlehnung an die von Reich (S. 41) geäußerte Formulierung:

$$\begin{matrix} R\text{-}CH \\ \| \\ R'\text{-}CH \end{matrix} + Br_2 = \begin{matrix} R\text{-}CH\rightarrow \\ \| \\ R'\text{-}CH \cdots Br_2 \end{matrix} = \begin{matrix} R.CHBr \\ | \\ R'\text{-}CHBr \end{matrix} = \begin{matrix} R.CH \\ \| \\ R'CBr \end{matrix} + HBr.$$

Molekulare Bromadditionsprodukte sind zahlreich bekannt und zeigen außer mehr oder weniger großer Zersetzlichkeit auch wirklich Übergänge in Substitutionsprodukte. Vgl. H. Wieland, Ber. **40**, 4260 (1907); **43**, 699 (1910) u. a.; ferner Reddelien, l. c. 221. Bibromkampfer nach Reddelien:

$$C_8H_{14}\left\langle \begin{matrix} \overset{\uparrow}{C}=O \cdots Br_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \right. \quad \text{oder} \quad C_8H_{14}\left\langle \begin{matrix} \overset{Br_2}{\vdots} \\ C=O\rightarrow \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \right. ,$$

verliert z. B. an der Luft unter Hinterlassung von Kampfer rasch das gesamte Brom, geht aber beim Erhitzen im geschlossenen Rohr in Monobromkampfer und Bromwasserstoff über.

Die HNO_3-, Br_2- usw. Additionsprodukte sind also die Verbindungen, welche den Prozeß der Substitution gleichsam einleiten.

---

[1]) Eine andere sehr beachtenswerte Möglichkeit für die Formulierung der Kohlenwasserstoffpikrate, bei der die Partialvalenzen einer Nitrogruppe mitwirken, s. Pfeiffer, Liebigs Ann. **404**, 13 (1914).

Reddelien nennt solche Molekülverbindungen deshalb „Vorverbindungen“ und formuliert sie allgemein:

$$\begin{array}{l} A\rightarrow \\ \| \\ A\cdots M, \end{array}$$

wobei A Atome, M ein Molekül bedeutet.

Von den Körpern mit den Doppelbindungen C=N, C=O, N=N, C=C geben die mit der Carbimgruppe am leichtesten, die mit der Äthylengruppe am schwersten Vorverbindungen, die anderen in der Reihenfolge, wie sie oben aufgeführt sind. Beim Übergang dieser Vorverbindungen in z. B. Bromadditions- oder NO_2-Substitutionsprodukte unter Auflösung der doppelten Bindung dürfte die Reihenfolge aber umgekehrt sein. Bei C=C löst sich die Doppelbindung am leichtesten, wenn aus der Vorverbindung z. B. ein Dibromid mit einfacher Kohlenstoffbindung entsteht, dann folgt die Azo-, dann die Carbonyl-, zuletzt die Carbimgruppe.

Auf die Rolle der Vorverbindungen bei der Substitution und Orientierung im Benzolkern kommen wir im nächsten Kapitel zurück.

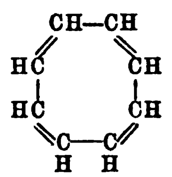
IX.

Benzolfragen.

Bekanntlich hat M. v. Laue eine Methode aufgefunden, durch das Studium der Interferenzerscheinungen von Röntgenstrahlen an Kristallen, die Kristallstruktur zu erschließen. P. Debye und P. Scherrer gelang es 1916, durch Beobachtung von Interferenzen des Röntgenlichts an regellos orientierten Teilchen die Lauesche Methode auf das flüssige Benzol anzuwenden. Aus den so erhaltenen Röntgendiagrammen berechnen sie, daß die Kerne der Benzolkohlenstoffatome (ohne Berücksichtigung des Raumes, der durch die Valenzelektronen eingenommen wird) einen Ring vom Durchmesser $12{,}4 \times 10^{-8}$ bilden, der eine Scheibe von höchstens $1{,}19 \times 10^{-8}$ cm ausfüllt. Sie schließen daraus, daß die Atome des Benzolkernes wahrscheinlich in einer Ebene liegen.

Um die chemischen Verhältnisse beim Benzol und seinen Derivaten erschöpfend zu erklären, hat schon Kekulé eine Forderung für die Konstitutionsformel dieses Körpers aufgestellt, die noch heute gilt: „Die sechs Kohlenstoffatome sind unter-

einander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring". Seine eigene Formel erfüllt diese Bedingung nicht unbedingt und höchstens im Lichte seiner Oszillationshypothese, doch kann diese heutzutage nicht mehr ernst diskutiert werden, worauf vor kurzem H. Pauly[1]) wieder treffend hingewiesen hat. Auch Thieles Partialvalenzenformel ward in ihrer gewöhnlichen Schreibweise dieser Forderung nicht gerecht und Thiele interpretierte sie daher durch eine andere oben aufgeführte mit fünfwertigem Kohlenstoff, doch wurde letztere wenig beachtet und die erstere Benzolformel blieb die am meisten diskutierte. Nun ist aber 1911 die Frage nach der Konstitution des Benzols in ein neues Stadium getreten durch eine Untersuchung von R. Willstätter und E. Waser[2]). Es gelang der Experimentierkunst dieser Forscher, den Kohlenwasserstoff Cyclooktatetraen:



darzustellen. Wie Benzol nach Kekulés und den abgeleiteten Formeln abwechselnd drei einfache und drei doppelte Bindungen in einem Sechsring enthält, so besitzt Cyclooktatetraen deren vier in einem Achtring. Das Cyclooktatetraen hat also in bezug auf die übliche Konstitutionsformel eine gewisse Ähnlichkeit mit der des Benzols und man könnte danach auf eine gewisse Ähnlichkeit im chemischen Verhalten beider schließen. Es zeigte sich aber, daß das Cyclooktatetraen ein überaus ungesättigter Körper ist, der in dieser Hinsicht in einem gewissen Gegensatz zum Benzol steht. Willstätter sagt darüber[3]): „Vom Benzol ist das Cyclooktatetraen im chemischen Verhalten vollkommen verschieden; wie die folgenden Reaktionen zeigen, ist es ein wahres Cycloolefin:

1. Das Tetraen addiert bei Gegenwart von Platin rasch vier Mole Wasserstoff, während Benzol unter gleichen Bedingungen keinen Wasserstoff aufnimmt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 98, 110, Anm. — [2]) Ber. 44, 3423 (1911). — [3]) Ber. 44, 3428 (1911).

2. Das Tetraen reduziert heftig Permanganat und addiert Brom sofort.

3. Es ist nicht leicht substituierbar, mit Salpeterschwefelsäure gibt es keine Nitroverbindung, sondern es verharzt.

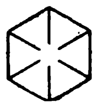
4. Das Tetraen stabilisiert sich durch Umlagerung in Isomere mit Brückenbindungen."

Aus den üblichen Formeln des Benzols und Cyclooktatetraens ist dieser Gegensatz im chemischen Verhalten nicht zu ersehen, und damit verlieren diejenigen Konstitutionsformeln des Benzols an Wahrscheinlichkeit, welche den spezifischen Charakter dieses Körpers und seiner Derivate aus dem Alternieren der einfachen und doppelten Bindungen erklären. Auch beim Cyclooktatetraen müßte man, wie beim Benzol, im Sinne der Thieleschen Theorie eine Absättigung der Partialvalenzen an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen erwarten, und dieser müßte ein entsprechendes Gesättigtsein im chemischen Verhalten entsprechen. Da das nicht der Fall ist, so kann man den Sättigungszustand nicht mehr als Folge eines Ausgleichs von Partialvalenzen benachbarter Doppelbindungen ansehen, denn hinsichtlich der Peripherie sind die Formeln des Cyclooktatetraens und des Benzols nach Kekulé nicht wesentlich verschieden. Man kommt nach diesen Beobachtungen wieder auf die von A. v. Baeyer so scharf herausgearbeitete Ansicht zurück, daß sich im Benzolring sechs Kohlenstoffvalenzen in besonderer Art absättigen müssen. Das weckt Erinnerungen an die Claussche und an die zentrische Benzolformel von Armstrong und Baeyer (s. S. 29). Die Diagonalformel von Claus, die eine Absättigung von sechs Valenzen des Benzolkerns in Diagonalbindungen annimmt, kann ohne Spezialhypothesen keine genügende Schreibweise abgeben. Man kennt z. B. im Bicyclooktan einen Körper mit einer Diagonalbindung, und diese besitzt darin eine große Beständigkeit. Willstätter knüpft deshalb seine theoretischen Betrachtungen an die zentrische Benzolformel von Armstrong und Baeyer an. In der bisher üblichen Schreibweise bringt sie nicht deutlich genug zum Ausdruck, daß der Entfernung der Kohlenstoffatome vom Zentrum für die zentrischen Valenzen irgendeine Bedeutung zukommt. Daher schlagen Willstätter und E. Waser[1])

---

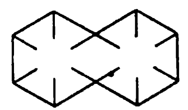
[1]) Ber. 44, 3430 (1911).

vor, die Benzolformel mit Valenzstrichen bis gegen den Mittelpunkt hin zu schreiben:

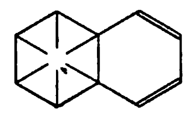


Die Molekularrefraktionen des Benzols, Cyclopentadiens und Cyclooktatetraens unterscheiden sich nicht in charakteristischer Weise. Darum können diese Verhältnisse hier nicht in Betracht gezogen werden.

Wie gestaltet sich nach dieser Konstitutionsformel des Benzols diejenige des Naphthalins? Wir haben gesehen, daß beide Körper im chemischen Verhalten, z. B. bei der Hydrierung, gewisse Unterschiede zeigen. Naphthalin addiert leichter und ist darum weniger gesättigt. Die Bambergersche zentrische Naphthalinformel:



bringt das nicht zur Anschauung, und darum ersetzen Willstätter und Waser sie durch die Formel:



die C. Harries schon früher[1]) aus dem Verhalten von Naphthalin gegen Ozon abgeleitet hatte.

In ihr ist ein Kern zentrisch, der andere olefinisch abgesättigt. In dieser Auffassung erinnert das Naphthalin an viele bizyklische Kondensationsprodukte der o-Diamine und des Brenzcatechins, die sich durch besondere Beständigkeit der an das Benzol angegliederten Ringe auszeichnen. Die Willstätter-Wasersche Formel des Naphthalins erklärt sehr gut die Reaktionsfähigkeit der α-Stellen, die Übergänge in rein aromatische Hydroverbindungen usw. Wegen ihrer Unsymmetrie sind allerdings Isomerien möglich, die bisher nicht beobachtet wurden. Das nötigt zu der Annahme, daß sich in jedem Substitutionsprodukt eine der beiden möglichen Gruppierungen einstellt.

---

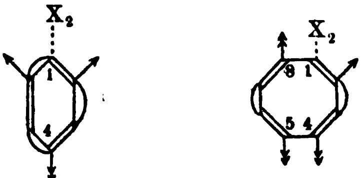
[1]) Liebigs Ann. 343, 311, 336 (1905).

Da die α- und β-Amino- und Oxynaphthaline bei der Hydrierung teils ar-, teils ac-Verbindungen liefern, so wären die Substitutionsprodukte des Naphthalins selbst als ar- und als ac-Derivate zu betrachten, z. B.:

Trotz dieser Feststellungen ist die Thielesche Formel noch nicht aus der Diskussion geschwunden und Reddelien[1]) sucht die Differenz in der Reaktionsfähigkeit zwischen Benzol und Cyclooktatetraen folgendermaßen zu erklären. Beide Körper können unsubstituiert tatsächlich die konjugierten, wenig reaktionsfähigen Systeme

und

enthalten. Tritt aber ein Körper X an das Molekül beider heran, so verschieben sich die Affinitätsverhältnisse im Sinne folgender Formeln:



In beiden Kohlenwasserstoffen ist dann die Partialvalenz am vierten Kohlenstoffatom verstärkt. Das Benzol gibt deshalb bei Substitutionsreaktionen vorzugsweise p-Derivate. Im Ring des Tetraens bildet sich dann wieder eine konjugierte Doppelbindung

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 97, 225 (1915).

(5, 8), die nun einen selbständigen Charakter bekommt und beibehält. Nun besteht das ganze Tetraen gleichsam aus zwei aneinandergeketteten Butadienen und die Affinität, die vorher fast gleichmäßig als konjugiertes System verteilt war, ist jetzt polar angeordnet, wie die Formel es zeigt. Darum muß ein solcher Körper sehr reaktionsfähig sein und auch dazu neigen, Brückenbindungen (8, 4 oder 8, 5) zu bilden.

Was nun die Frage der Nichtnachweisbarkeit zweier isomerer o-Disubstitutionsprodukte anbetrifft, so weist Reddelien darauf hin, daß wohl zwei solche Isomere möglich sind, daß sie aber im Verhältnis der Tautomerie im Sinne folgender Formeln stehen können:

```
  /\/R          /\/R
 |  ||    ⇄    ||  |
  \/\R          \/\R
```

Gegen die zentrische Benzolformel führt H. Pauly[1]) zwei nur allzu leicht sich vollziehende Reaktionen an. 1. Benzol geht bei der biologischen Oxydation im Organismus des Hundes und Kaninchens in Muconsäure über[2]):

```
      H
      C                      CH
    //  \                  //  \
  HC     CH              HC     COOH
   |     ||      →        |
  HC     CH              HC     COOH
    \\  /                  \\  /
      C                      CH
      H
```

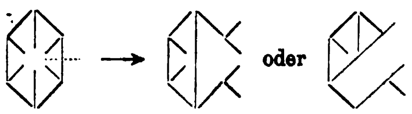
2. Nitriertes p-Kresol verwandelt sich unter dem Einfluß von Schwefelsäure bei wenig über 100° durch Hydrolyse in β-Methylmuconsäure[3]):

```
         H
         C                          CH
       //  \                      //  \
  H3C.C     CH      →        H3C.C     COOH
      |     ||                   |
     HC     CH                  HC     COOH
       \\  /                      \\  /
         CH                         CH
```

Nach der zentrischen Formel könnte man zunächst bei diesem Übergang ein Derivat eines viergliedrigen Ringes erwarten, wenn

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 98, 107 (1918). — [2]) Jaffe, Zeitschr. physiol. Chem. 62, 58 (1909). — [3]) H. Pauly, Gilmour und Will, Liebigs Ann. 403, 119 (1914); 416, 1 (1918).

Aufspaltung des Ringes an der punktierten Stelle stattfindet, etwa im Sinne des Schemas:



Es müßten so primär Carbonsäuren des Cyclobutens entstehen, von denen die Verbindung:

$$\begin{array}{l} CH_2—C—COOH \\ \;|\quad\;\; \| \\ CH_2—C—COOH \end{array}$$

schon lange als sehr beständig bekannt ist. Eine Umlagerung solcher Butencarbonsäuren in Muconsäure ist nie beobachtet worden [1]).

Die Thielesche Benzolformel ist somit noch nicht aus der Diskussion geschwunden und die zentrische Benzolformel ist nicht unbestritten. Eine befriedigende Lösung dürften aber Formeln geben, die aus der physikalischen Anschauung von der Valenz folgen und die wir bald geben werden.

Ehe wir die neueren und neuesten Ansichten über die Substitution kennen lernen, wollen wir Ausführungen Reddeliens [2]) wiedergeben, der zeigt, inwieweit man bei Benzolreaktionen die Geschwindigkeit der Einwirkung als Maß für die Affinität gelten lassen darf.

Wenn gesagt wird, daß zwei Substanzen leicht miteinander reagieren, so kann zweierlei damit gemeint sein. Entweder: Die Reaktion verläuft geschwind oder das Reaktionsprodukt entsteht in überwiegender Menge (d. i. das Reaktionsgleichgewicht liegt zugunsten des Reaktionsproduktes). Die Reaktionsgeschwindigkeit ist nun deshalb kein Maß für die Affinität, weil Katalysatoren und Antikatalysatoren die Reaktionen weitgehend beschleunigen und verzögern können. Nur wenn das Gleichgewicht zugunsten des Reaktionsproduktes liegt, haben wir ein direktes Maß für die Affinität. Die Beziehung zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität wird aber wiedergegeben durch die allgemeine Gleichung:

$$\text{Reaktionsgeschwindigkeit} = \frac{\text{Affinität}}{\text{Chem. Widerstand}},$$

---

1) Weitere sehr beachtenswerte Einwände gegen das zentrische Prinzip s. H. Pauly, Journ. f. prakt. Chem. 98, 109 (1918); sowie v. Auwers, Liebigs Ann. 415, 139 ff. (1917). — 2) Journ. f. prakt. Chem. 97, 225 (1915).

wobei der chemische Widerstand etwas sehr unvollkommen bekanntes ist. Nur wenn der chemische Widerstand bei Reaktionen unter gleichen Verhältnissen als gleich angenommen werden kann, findet Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Affinität statt und das ist bei obiger Reaktion nicht erwiesen.

Da nun das Benzol gegen Halogen, Wasserstoff, Ozon u. a. zwar das Verhalten zeigt, das drei Doppelbindungen zukommt, aber in der Regel nicht so geschwind reagiert als die meisten Körper mit Kohlenstoffdoppelbindungen in der Fettreihe, so untersuchte Reddelien, ob und inwieweit bei diesem wichtigen Körper katalytische Einflüsse u. a. hemmend wirken können.

Verhalten des Benzols gegen Chlor und Brom.

Unter den bisher meist innegehaltenen Versuchsbedingungen addiert Benzol die Halogene Cl und Br langsam, aber doch ganz normal so, daß erst zwei, dann vier, zuletzt sechs Atome aufgenommen werden. Ist nun einerseits die Geschwindigkeit dieser Reaktion allein kein Maß für die Affinität der dabei reagierenden Stoffe, so läßt andererseits eine Beobachtung von Luther und Goldberg diese Reaktion in ganz anderem Lichte erscheinen. Die beiden Forscher fanden nämlich, daß bei Abwesenheit von Sauerstoff Benzol im Lichte fast momentan sechs Atome Chlor oder Brom addiert. Der Sauerstoff bzw. die Luft wirkt also reaktionsverzögernd als Antikatalysator. Ähnlich träge wie Benzol in gewöhnlicher Atmosphäre verhalten sich manche aliphatische Körper mit Doppelbindungen in Abstufungen gerade so träge, ja noch träger, und auch in bezug auf die Lage des Gleichgewichts gibt es aliphatische Doppelbindungen, die weitaus gesättigter sind als Benzoldoppelbindungen [1]). Danach zeigt das Benzol in seiner Additionsfähigkeit gegen Chlor und Brom keinen Gegensatz zu den Fettkörpern mit Doppelbindungen. Sein Verhalten gegen Halogene spricht nicht gegen die Existenz von wirklichen Doppelbindungen.

Betrachten wir das Verhalten des Benzols gegen Sauerstoff. Kaliumpermanganatlösung oxydiert es zwar erheblich langsamer als die meisten aliphatischen Körper mit Doppelbindungen, aber eine Oxydation findet statt. Diese Oxydation kann man zu

---

[1]) Bauer, Journ. f. prakt. Chem. 72, 201 (1905).

einer dem Cyclohexen gegenüber sehr geschwinden gestalten, wenn man statt mit neutraler Permanganatlösung (wie bei der Baeyerschen Probe) mit saurer Permanganatlösung arbeitet [1]). Bei der Baeyerschen Probe kann die Geschwindigkeit der Permanganatreaktion durch katalytische Wirkung des entstehenden Braunsteins stark beeinflußt werden. Von Permanganat und anderen Oxydationsmitteln wird Benzol im allgemeinen zwar langsam, aber nicht wesensverschieden von den Körpern mit aliphatischen Doppelbindungen oxydiert. — Als ein typisches Reagens auf doppelte Bindungen wurde von Harries das Ozon erkannt. Benzol gibt damit ein Triozonid [2]).

Was nun das Verhalten des Benzols gegen Wasserstoff anbetrifft, so hatte man zuerst gefunden, daß es bei Gegenwart von Ni, Pt und Pd als Katalysatoren gasförmigen Wasserstoff kaum aufnimmt, während ungesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe ihn unter diesen Bedingungen leicht addieren. Doch hatte man dabei Benzol verwendet, das geringe Mengen Thiophen enthielt. Als man absolut reines Benzol in gleicher Weise reduzierte, nahm es rasch und vollständig Wasserstoff auf [3]).

Also auch hier waren antikatalytische Einflüsse wirksam, und sie sowohl als auch die Tatsache, daß die Reaktionsgeschwindigkeit kein Maß der Affinität ist, lassen die Ausnahmestellung des Benzols nicht so extrem erscheinen, wie es bisher der Fall war. Benzol zeigt nicht nur das Verhalten von Körpern mit drei doppelten Bindungen, sondern die Trägheit in der Reaktionsfähigkeit dieser Doppelbindungen läßt sich im Rahmen des Gesamtverhaltens von Äthylenbindungen verstehen und ist in der Fettreihe nicht ohne Analogie.

Die Frage, ob Addition oder Substitution zwei prinzipiell verschiedene Prozesse sind oder ob sie so zusammenhängen, daß der Substitution eine Addition vorausgeht, hat die Chemiker seit langem beschäftigt. H. Wieland [4]) hat neuerdings zu dieser Frage einen wichtigen experimentellen Beitrag geliefert. Er geht dabei aus von der Kekuléschen Benzolformel und erklärt sich das relativ gesättigte Verhalten der drei Doppelbindungen im Sinne der Thieleschen Theorie durch teilweisen inneren Ausgleich der

---

[1]) Wieland, Ber. 45, 2612 (1912). — [2]) Harries, Ann. 343, 335 (1905). — [3]) Compt. rend. 132, 211 (1906); Willstätter u. Hatt, Ber. 45, 1471 (1912). — [4]) Ber. 53, 201 (1920).

die Addition vermittelnden Partialvalenzen. Primäre, der Substitution vorhergehende Additionsprodukte hat man bisher noch nicht fassen können, und man muß deshalb annehmen, daß sie als stark ungesättigte, partiell hydrierte Benzolderivate ein starkes Bestreben haben, in den gesättigten Zustand des Benzolkerns zurückzukehren, wobei sich das Substitutionsprodukt bildet. Die Nitrierung des Benzols könnte so unter Annahme primärer Addition von Salpetersäure z. B. nach folgendem Schema verlaufen:

$$C_6H_6 \longrightarrow C_6H_6(NO_2)(OH) \longrightarrow C_6H_5NO_2 + H_2O.$$

Um die Reaktion von Salpetersäure auf die Kohlenstoffdoppelbindung näher kennen zu lernen, hat H. Wieland in Gemeinschaft mit E. Sakellarios die Einwirkung von Nitriersäure auf Äthylen studiert. Hier hätte als primäres Produkt β-Nitroäthylalkohol entstehen müssen:

$$CH_2{=}CH_2 + HO.NO_2 = HO.CH_2.CH_2.NO_2.$$

Es gelang nun den beiden Forschern in der Tat, aus dem öligen Einwirkungsprodukt von Salpeterschwefelsäure auf Äthylen neben $O_2NOCH_2.CH_2ONO_2$ (Glykoldinitrat) auch den $O_2NOCH_2.CH_2.NO_2$ (Salpetersäureester des β-Nitroäthylalkohols) zu isolieren. Letzterer mußte sich aus dem zu erwartenden primären Einwirkungsprodukt von Salpetersäure auf Äthylen unter den Versuchsbedingungen bilden und bildet sich in der Tat daraus, wie noch besonders festgestellt wurde. Sowohl β-Nitroäthylalkohol[1]), als auch sein Salpetersäureester lassen sich aber mit wasserentziehenden Mitteln wie Phosphorpentoxyd oder Natriumbisulfat in Nitroäthylen $CH_2{=}CH.NO_2$ überführen. Damit ist für den Mechanismus der Nitrierung, bei dem primär eine Addition an die Doppelbindung angenommen wird, ein neuer Anhaltspunkt gegeben.

Bei seinen bedeutungsvollen Arbeiten über die Hydrazine fand H. Wieland[2]), daß Tetraarylhydrazine, z. B.:

$$(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_2:N.N:(C_6H_4.CH_3\text{-}p)_2,$$

---

[1]) Ber. 52, 898 (1919). — [2]) „Die Hydrazine", S. 69, Stuttgart, Enke, 1913; Ber. 40, 4260 (1907); 43, 699 (1910).

sowie tertiäre Amine, etwa $(p\text{-}CH_3.C_6H_4)_3N$, und auch manche sekundäre Amine, z. B. $(CH_3OC_6H_4)_2NH$, beim Vermischen mit Säuren, Halogenen oder Metallchloriden tieffarbige Additionsprodukte zu geben vermögen, die sich zuweilen in Substanz fassen lassen, z. B.:

$$[(CH_3.C_6H_4)_2N.N(C_6H_4CH_3)_2]Br_3; \quad (CH_3OC_6H_4)_3NBr_3 \text{ u. a.}$$

Diese Additionsprodukte zersetzen sich meist mehr oder weniger leicht wieder und bilden dabei kernsubstituierte Derivate:

$$2(p.CH_3.C_6H_4)_3NBr_3 \longrightarrow [CH_3(Br)C_6H_3)_3N + (CH_3C_6H_4)_3N,$$

$$2(CH_3OC_6H_4)_2NHBr_2 \longrightarrow [CH_3O(Br)C_6H_3]_2 + (CH_3OC_6H_4)_2NH.HBr + HBr.$$

Wieland glaubt nun, daß diese farbigen Additionsprodukte bei der Kernsubstitution eine wichtige Rolle spielen und gleichsam die Vorprodukte der Substitutionsprodukte sind. Während nun bei Halogenierung, Nitrierung und Sulfurierung der Amine der Stickstoff noch genug Bindungskraft hat, um die negativen Addenten direkt zu addieren, hat er sie nach Wieland bei den tertiären aromatischen Hydrazinen und Aminen nicht mehr. Hier ist der Stickstoff unfähig zur normalen Salzbildung, also zum direkten Übergang aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand. Er kann aber diese Fähigkeit bei tertiären aromatischen Hydrazinen und Aminen wieder gewinnen dadurch, daß eine Umlagerung folgender Art stattfindet, z. B.:

$$Ar_2N-C_6H_4-H \longrightarrow Ar_2N{=}C_6H_4{<}H$$

z. B.

$$(CH_3C_6H_4)_2N-C_6H_4-CH_3 + Br_2 = (CH_3C_6H_4)_2\underset{Br}{N}{=}C_6H_4{<}^{CH_3}_{Br}$$

Diese Additionsprodukte, von z. B. Halogen, an die umgelagerte (chinoide) Form entsprechen, wie gesagt, den farbigen Additionsprodukten, von denen wir oben sprachen. Nach Wieland sind diese chinoiden Salze für die Kernsubstitution deshalb von so großer Bedeutung, weil durch ihre Bildung die Substitution eingeleitet, gleichsam in Gang gebracht wird. In der Fähigkeit, solche chinoiden Additionsprodukte zu bilden, sieht Wieland das dynamische Moment für die Reaktion der Substitution. Das am chinoiden System labil sitzende Brom lagert sich intramolekular

an eine reaktionsfähige Doppelbindung des chinoiden Systems an und die Substitution findet etwa nach folgendem Schema statt:

$$Ar_2N{=}C_6H_4{<}^{CH_3}_{Br} \text{ (Br an N)} \longrightarrow Ar_2N{-}C_6H_4Br_2{-}CH_3$$
$$\longrightarrow Ar_2N{-}C_6H_4{-}CH_3 + HBr \text{ usw.}$$

Ar bedeutet hier den aromatischen Bestandteil: $CH_3 . C_6H_4$.

Auf einem ganz anderen Wege kam Emil Fischer zur Annahme von Zwischenprodukten beim Substitutionsprozeß. Wir müssen, um seinen Gedankengang zu verstehen, zuerst die sogenannte Waldensche Umkehrung kennen lernen[1]).

Chlorbernsteinsäure (und ähnliche Verbindungen)

$$\begin{array}{l} COOH \\ | \\ CHCl \\ | \\ CH_2COOH \end{array}$$

enthält ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Sie existiert deshalb in einer rechtsdrehenden, einer linksdrehenden und einer racemischen Modifikation. In der Ebene möge der Unterschied von d- und l-Säure durch folgende Konfigurationsformeln ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{c} COOH \\ H{-}\!\!\!|\!\!\!{-}Cl \\ CH_2.COOH \\ d. \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} COOH \\ Cl{-}\!\!\!|\!\!\!{-}H \\ CH_2.COOH \\ l. \end{array}$$

Wenn nun auf diese Verbindungen Basen wie AgOH, KOH, $NH_4 . OH$ u. a. einwirken, so tritt Cl mit den Metallen als Chlormetall aus, und man war bisher der Ansicht, daß OH sich an die Stelle begibt, wo sich das Halogen befand, daß OH also das Halogen substituiert. Aus obigen Verbindungen müßte man dann erwarten:

$$\begin{array}{c} COOH \\ H{-}\!\!\!|\!\!\!{-}OH \\ CH_2.COOH \\ \text{d-Äpfelsäure} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} COOH \\ HO{-}\!\!\!|\!\!\!{-}H \\ CH_2.COOH \\ \text{l-Äpfelsäure.} \end{array}$$

---

[1]) P. Walden und Mitarbeiter, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 133 (1896); **30**, 2795, 3146 (1897); **32**, 1833, 1855 (1899); vgl. vor allem die neuerdings erschienene vorzügliche Zusammenfassung: P. Walden, „Optische Umkehrerscheinungen" (Waldensche Umkehrung). Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig 1919.

In der Tat entstehen diese Verbindungen auch, wenn man AgOH auf die Cl-Bernsteinsäuren einwirken läßt. Setzt man aber d-Cl-Bernsteinsäure mit KOH oder NH_4OH um, so entsteht nicht d-Äpfelsäure, sondern l-Äpfelsäure. Beobachtet man diese Umsetzung unmittelbar nach dem Verschwinden der Ingredienzien im Polarisationsapparat, so sieht man, wie die Rechtsdrehung allmählich durch Null in Linksdrehung übergeht. Es findet also hier bei einer relativ gelinden Reaktion eine Platzvertauschung am as-Kohlenstoffatom statt:

$$\begin{array}{c} COOH \\ H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-Cl \\ CH_2.COOH \end{array} + KOH = \begin{array}{c} COOH \\ HO-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \\ CH_2.COOH \end{array} + KCl$$

d-Cl-Bernsteinsäure — l-Äpfelsäure.

Umgekehrt ist es bei der Behandlung der l-Chlorbernsteinsäure mit Ätzalkali:

$$\begin{array}{c} COOH \\ Cl-\overset{|}{\underset{|}{C}}-H \\ CH_2.COOH \end{array} + KOH = \begin{array}{c} COOH \\ H-\overset{|}{\underset{|}{C}}-OH \\ CH_2.COOH \end{array} + KCl$$

l-Cl-Bernsteinsäure — d-Äpfelsäure.

Wie hier, so tritt auch in vielen anderen Fällen bei ähnlichen Reaktionen eine Umkehrung der Drehungsrichtung und damit eine Vertauschung der Gruppen ein. Diese Reaktionen wurden von P. Walden entdeckt und in ausgezeichneten Untersuchungen bearbeitet [1]). Man bezeichnete deshalb den Prozeß als „Waldensche Umkehrung“. Bald mehrten sich die Beispiele für diese interessante Reaktion, und besonders Emil Fischer fand eine Anzahl neuer Fälle und studierte sie [2]). Auf Grund seiner Untersuchungen erkannte er, daß der Waldenschen Umkehrung eine bisher ungeahnte Bedeutung für den Mechanismus des Substitutionsprozesses zukommt [2]). Bisher hatte man die Waldensche Umlagerung für einen Vorgang gehalten, bei dem eine abnorme Vertauschung von Gruppen an zwei Valenzen des Kohlenstoffatoms stattfindet (vgl. obige Formeln). Da sie aber so häufig auftritt und so regelmäßig verläuft, kam Emil Fischer zu der Ansicht, daß sie kein abnormer, sondern ein normaler Vorgang ist. Sie darf darum jetzt nicht mehr als ein Ausnahmefall betrachtet werden, sondern sie

---

1) l. c. — 2) Ber. **40**, 489, 1051 (1907); **41**, 889, 2891 (1908); **42**, 1219 (1909); **43**, 2020 (1910); Liebigs Ann. **381**, 123 (1911); **386**, 374 (1912).

ist ein recht allgemeines gesetzmäßiges Phänomen. Unter diesen Umständen mußte die bisherige Auffassung des Substitutionsvorganges einer Revision unterzogen werden. Denn wenn dabei in unserem Falle z. B. OH an die Stelle von Cl tritt, so ist nicht einzusehen, warum OH nicht am Platze von Cl bleibt, sondern so häufig und mit so großer Regelmäßigkeit seinen Platz vertauscht. Um die Erscheinung zu erklären, muß man annehmen, daß bei einer Substitution am Kohlenstoffatom die neue Gruppe nicht an die Stelle der abzulösenden tritt, sondern daß sie ebensogut eine andere Stellung einnehmen kann. Das ist nun mit unserem starren stereochemischen Modell vom vierwertigen Kohlenstoff nicht zu erklären, und Emil Fischer knüpft zur Erklärung der Substitution an die Wernerschen Anschauungen über die Affinität der Atome an.

Dieser Forscher denkt sich, wie wir sahen, die Affinität eines unverbundenen Atoms nicht a priori in Einzelteilen (Valenzen) wirksam, sondern er nimmt an, daß sie eine vom Zentrum des kugelförmig gedachten Atoms nach allen Teilen der Oberfläche wirksame anziehende Kraft ist. Wenn andere Atome sich mit einem Kohlenstoffatom verbinden, so suchen sie sich so zu gruppieren, daß zwischen ihnen und dem Kohlenstoffatom ein größtmöglicher Affinitätsaustausch stattfindet. Zur Bindung jedes der angetretenen Atome ist dann ein bestimmter, der Natur des antretenden Atoms entsprechender Affinitätsbeitrag des Kohlenstoffatoms verwandt worden. Dabei wird aber keineswegs alle Affinität verbraucht und fast immer bleiben an den einzelnen Atomen noch Reste von Affinität übrig. Dadurch sind solche fertige chemische Verbindungen imstande, sich mit anderen, die ebenfalls Reste freier Affinität besitzen, zu lockeren (Additions-)Verbindungen zu vereinigen. Schon Kekulé hat, wie mitgeteilt, angenommen, daß bei der chemischen Umsetzung zweier Verbindungen diese sich zuerst zu einer Additionsverbindung vereinigen, die dann sekundär nach einer anderen Richtung wieder zerfällt. So stellt sich auch E. Fischer vor, daß bei einem Substitutionsvorgange nicht sofort die eine Gruppe durch die andere ersetzt wird, sondern daß die einwirkenden Verbindungen sich zuerst zu Additionsverbindungen vereinigen. Wenn nun solche Additionsverbindungen zerfallen, so findet nach E. Fischer eine neue sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoff statt. Dabei kann der neue Substituent

entweder an die gleiche Stelle treten, die die ersetzte Gruppe inne hatte, oder an eine andere Stelle. Tritt er an eine andere Stelle, so haben wir beim asymmetrischen Kohlenstoffatom eine Waldensche Umkehrung. Findet aber teils Neuanordnung der Substituenten, teils ein Verweilen am alten Orte statt, so ist Racemisierung die Folge, und je nach der Art der Substituenten wird diese Racemisierung partiell oder vollständig sein.

Um diesen Prozeß auch bildlich klar zu machen, benutzt Emil Fischer ein bewegliches Modell. Als Kohlenstoffatom dient eine kleine Holzkugel, die mit Kratzbürsten überzogen ist. Als Substituenten dienen verschieden gefärbte Celluloidkugeln. Sie sind durch einen Holzstift auf einer Korkplatte befestigt, die ebenfalls mit Kratzbürsten versehen ist. Dadurch lassen sich die

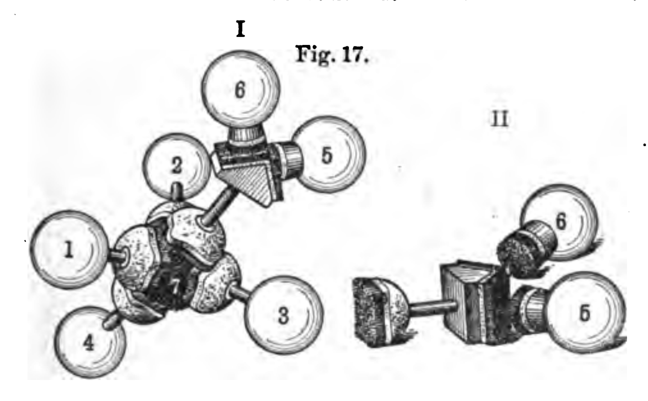


Fig. 17.

Substituenten an jeder Stelle des Kohlenstoffatoms bequem ansetzen und wieder ablösen. In Fig. 17 I ist das geschehen. Aber außer den Substituenten 1, 2, 3, 4 ist auch noch ein System angeheftet, dessen Einzelheiten aus Fig. 17 II ersichtlich sind. Eine halbkugelige Korkplatte mit Kratzbürsten ist durch einen Holzstab mit einer Winkelplatte verbunden, die auf den Winkelflächen ebenfalls Kratzbürsten angeheftet hat. Dies Modell dient zur Demonstration der Additionsverbindungen, die, wie oben ausgeführt, die Vorläufer der Substitutionsverbindungen sind. Die Gruppen 1, 2, 3, 4 mögen bei dem Beispiel der Einwirkung von Ammoniak auf α-Brompropionsäure, das E. Fischer gibt, die Substituenten H, Br, CH_3 und $COONH_4$ darstellen. Ammoniak addiert sich nun, und in E. Fischers Modell stellen die Substituenten 5 und 6 H und NH_2 dar, wie sie durch das Nebenvalenz-

modell zu den Substituenten 1, 2, 3, 4 zugetreten sind. In Fig. I liegt die Additionsverbindung

$$[CH_3.CH(Br).COONH_4]H.NH_2$$

fertig gebildet vor. Diese Verbindung zersetzt sich dann, indem Halogen abgelöst wird, und nun kann NH_2 entweder an seine Stelle treten oder es tritt einer der drei anderen Substituenten an den Ort, wo das Halogen saß und überläßt dafür seinen Platz dem Amid. Im ersteren Falle bleibt die Konfiguration dieselbe wie vorher, im letzteren findet die Waldensche Umkehrung statt. Wenn aber beide Prozesse gleichzeitig vor sich gehen, so erfolgt teilweise oder vollständige Racemisierung.

Was für die Substitution am optisch aktiven Kohlenstoff gilt, das kann man auf die Substitution an jedem Kohlenstoffatom ausdehnen und so kommt man zu der Ansicht, daß allgemein bei der Substitution am Kohlenstoff die neue Gruppe nicht an die Stelle der abzulösenden zu treten braucht, sondern daß sie ebensogut eine andere Stellung einnehmen kann.

Nun wies Emil Fischer weiter darauf hin, daß auch der Übergang einer ungesättigten Verbindung in eine gesättigte, z. B. die Addition von Brom an Fumarsäure usw., in sterischer Hinsicht als eine Art von Substitutionsprozeß betrachtet werden kann. Denn es werden dabei zwei andere Atome oder Atomgruppen an doppelt gebundene Kohlenstoffatome addiert, wobei as-Kohlenstoffatome entstehen. Auch hierbei können Konfigurationsänderungen eintreten[1]), und Emil Fischer zeigte, daß sie keine Ausnahmen von der Regel sind und daß diese Konfigurationsänderungen auch nicht durch eine spezifische Wirkung der Halogene bedingt sein können. Seine Betrachtungen über den Mechanismus des Substitutionsprozesses können also auch auf solche Reaktionen angewendet werden.

Beim Ausbau seiner theoretischen Ansichten kam Alfred Werner fast gleichzeitig mit Emil Fischer auf anderem Wege zu einer ganz ähnlichen Auffassung über den Substitutionsprozeß[2]). A. Werner fand bei seinen eingehenden Untersuchungen über die Konfigurationsformen von stereoisomeren Kobaltiaken, daß bei

---

[1]) E. Fischer, Liebigs Ann. 381, 123 (1911) und 386, 376 (1912). Siehe auch Michael, Journ. f. prakt. Chem. 38, 6 (1888); 40, 29 (1889); 43, 587 (1891); 46, 209, 381 (1892); 52, 289 (1895); 75, 105 (1907). — [2]) Ber. 44, 873 (1912).

Substitutions-, Einlagerungs- und Verdrängungsreaktionen recht häufig Konfigurationsänderungen in dem Sinne eintreten, daß die neu in das komplexe Radikal eintretenden Gruppen nicht die räumlichen Stellungen der ausgetretenen Gruppen einnehmen. Man könnte nun annehmen, daß diese Vorgänge mit Umlagerungen verknüpft sind, die zu stabileren Formen der Stereoisomeren führen. Dem widersprechen aber die Tatsachen.

Zum näheren Verständnis des folgenden sei zu den Ausführungen über die Wernersche Theorie (S. 83 ff.) noch folgendes nachgetragen: Denkt man sich an ein Zentralatom andere Atome durch Haupt- oder Nebenvalenzen (vgl. S. 91) gebunden, so können aus räumlichen Gründen nur eine beschränkte Anzahl der gebundenen Atome das Zentralatom berühren, d. h. in direkter Bindung mit ihm vereinigt sein. Den Raum, den diese direkt mit dem Zentralatom verbundenen Atome einnehmen, nennt man die erste Sphäre des Zentralatoms. Die Atome dieser ersten Sphäre können sich dann ihrerseits wieder mit anderen Atomen verbinden, welch letztere sich dann mit Rücksicht auf das Zentralatom in einer zweiten Sphäre befinden. Die Zahl der Atome, die in der ersten Sphäre gelagert sein können, nennt Werner, wie schon mitgeteilt, die „Koordinationszahl“. Der Kohlenstoff hat die maximale Koordinationszahl 4.

Aus dem Studium der Erscheinungen bei den stereoisomeren Kobaltverbindungen ergaben sich nun folgende Schlüsse:

1. Das Zentrumatom der komplexen Radikale übt auf außerhalb der ersten Sphäre befindliche Gruppen eine anziehende Wirkung aus, welche diese Gruppen in die erste Sphäre einzubeziehen strebt.

2. Die Größe dieser Anziehung ist von der Natur der Gruppen abhängig.

3. Da sich die anziehende Kraft des Zentrumatoms auf außenstehende Gruppen nach einer bestimmten Raumrichtung betätigen wird, so muß dadurch der Platz in der ersten Sphäre bestimmt werden, den die eintretende Gruppe besetzen wird.

4. Der Eintritt einer neuen Gruppe in die erste Sphäre einer koordinativ gesättigten Verbindung kann nur erfolgen, wenn irgend eine andere Gruppe aus dieser Sphäre austritt. Naturgemäß wird diejenige Gruppe hinausgeschoben, die am schwächsten gebunden ist, und zwar unabhängig von der Stellung, die sie in bezug auf die eintretende Gruppe einnimmt.

A. Werner fand aber weiter, daß bei dem Schema einer Substitutionsreaktion:

$$AX + BY = AY + BX$$

intermediär sehr häufig Additionsverbindungen von AX und BY entstehen, die zuweilen recht beständig sind. Diese Additionsverbindungen zerfallen dann nach obigem allgemeinen Reaktionsschema.

So kommt A. Werner auf Grund einer lückenlosen experimentellen Grundlage bei den stereoisomeren Kobaltiaken dazu, den Vorgang bei den Substitutionsreaktionen in drei Phasen zu zerlegen:

1. Bildung von Additionsverbindungen, die eine Lockerung der später austretenden Gruppen vermitteln.

2. Anziehung von außerhalb der ersten Sphäre befindlichen Gruppen durch das Zentralatom und Eintritt dieser Gruppen in die erste Sphäre.

3. Austritt einer in der ersten Sphäre koordinativ geketteten Gruppe.

Diese auf Grund seiner Theorie bei unorganischen Verbindungen gewonnenen Anschauungen über die Substitution überträgt A. Werner dann auf die organischen Verbindungen. Die Umsetzung eines Alkohols mit Halogenwasserstoff, die wir z. B. durch folgende Substitutionsgleichung:

$$R_3COH + HHal = R_3C.Hal + H_2O$$

ausdrücken, zerlegt Werner in folgende Einzelstadien:

$$R_3COH + HHal = [R_3COH_2]Hal$$
$$[R_3COH_2]Hal = R_3CHal + H_2O.$$

Die räumliche Stelle, an die sich bei Umsetzungen organischer Verbindungen der eintretende Substituent begibt, ist nur abhängig von der Richtung, nach der der Kohlenstoff als Zentralatom seine anziehende Wirkung ausübt, nicht aber von der Stellung der substituierten Gruppe. So kann unter günstigen Umständen bei Körpern mit as-Kohlenstoffatom aus einem d-Alkohol ein l-Halogenid, aus einem l-Alkohol ein d-Halogenid und umgekehrt werden. Kurz, die Waldensche Umkehrung erscheint auch hier wie bei E. Fischer als die Folge normal verlaufender Reaktionen und nicht als abnorme Erscheinung[1]).

[1]) Eine noch neuere sehr bemerkenswerte Erklärung der Waldenschen Umkehrung gibt P. Pfeiffer, Liebigs Ann. 383, 123 ff. (1911).

Die sechs Wasserstoffatome des Benzolkerns sind gleichwertig. Diese alte Grundregel der Benzolsubstitution, von der man auch heute noch keine Ausnahmen kennt, besagt, daß im nichtsubstituierten Benzol die Reaktionsfähigkeit aller sechs Wasserstoffatome von gleicher Größe ist. Wenn also z. B. Salpetersäure mit Benzol in Reaktion tritt, so verläuft die Reaktion, die zur Bildung des Nitrobenzols führt, unter analogen Bedingungen bei allen sechs Wasserstoffatomen mit gleicher Geschwindigkeit.

Wenn aber ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch einen anderen Substituenten ersetzt ist, so sind die fünf übrigen Wasserstoffatome nun nicht mehr untereinander gleichwertig. Tritt in monosubstituiertes Benzol ein zweiter Substituent ein, so können sich bekanntlich drei isomere Disubstitutionsprodukte bilden, und diese entstehen nie in gleich großen, sondern stets in verschieden großen Mengen. Das ist wohl darauf zurückzuführen, daß die drei Reaktionen, die zur Bildung der o-, m- und p-Isomeren führen, jedesmal mit verschiedener Geschwindigkeit verlaufen. Nach dem Eintritt eines Substituenten in den Benzolkern sind also von den vorhandenen fünf Wasserstoffatomen eins oder mehrere reaktionsfähiger als die anderen.

Es hat sich nun gezeigt, daß eine im Benzolkern vorhandene Gruppe einen zweiten Substituenten entweder vorzugsweise in o- und p-Stellung oder hauptsächlich in m-Stellung treten läßt. Schon 1875 haben Hübner[1]) und ein Jahr später Noelting[2]) die Gruppen zusammengestellt, die neue Substituenten in besagter Weise „dirigieren" oder „orientieren". Danach bewirken negative (saure) Gruppen, wie NO_2, SO_3H, COOH u. a., Substitution in m-Stellung, positive (basische), neutrale und schwach saure Gruppen, NH_2, CH_3, OH, Cl, Br u. a., Ersetzung der o- und p-Stellung. Die Halogene rechnete Noelting zu den schwach sauren Gruppen. Später haben Brown und Gibson[3]), sowie Armstrong[4]) und Vorländer[5]) Gesetzmäßigkeiten formuliert. Nach letzteren soll m-Substitution eintreten, wenn das Element des vorhandenen Substituenten ungesättigt, o,p-Substitution, wenn es gesättigt ist. Aber diese Regeln erleiden zu viele Ausnahmen, um als Gesetzmäßigkeiten gelten zu können.

---

[1]) Ber. 8, 873 (1875). — [2]) Ber. 9, 1797 (1876). — [3]) Journ. of the Chem. Soc. London 61, 367 (1892). — [4]) Ebenda. — [5]) Liebigs Ann. 320, 122 (1902).

Im allgemeinen kann man sagen, daß, wenn NO_2, SO_3H und COOH im Benzolkern vorhanden sind, neueintretende Gruppen sich vorwiegend in die m-Stellung begeben. Dasselbe ist der Fall bei CHO, $CO.CH_3$ und CN; doch sind hier relativ nur wenige Beispiele untersucht. Alle anderen Gruppen dirigieren einen neuen Substituenten vorwiegend in o,p-Stellung. Ist dabei das Gemisch von o,p- (in dem meist p-, seltener o- überwiegt) Hauptprodukt, so wird nur wenig oder gar kein m-Isomeres gebildet. Hat sich aber vorzugsweise m- gebildet, so tritt daneben ein Gemisch von o- und p- auf, in dem aber das eine das andere wesentlich an Menge übertrifft. Immer entsteht bei dieser Bisubstitution neben dem Hauptprodukt ein zweites Isomeres in ziemlicher Menge, während das dritte sich entweder nicht oder nur untergeordnet bildet.

Ausnahmen von obiger Regel können eintreten, wenn die Versuchsbedingungen nicht die normalen sind. Anilin wird in salpetersaurer Lösung normalerweise in ein Gemisch von o- und p-Nitranilin verwandelt. Setzt man aber zu einer stark schwefelsauren Anilinlösung Salpetersäure, so bildet sich hauptsächlich m-Nitranilin. Bei Halogensubstitution können Katalysatoren (Metallhalogenide, Jod u. a.) von Einfluß auf den Ort sein, an den ein neues Halogenatom tritt[1]).

Früher glaubte man ganz allgemein, daß die Substitution bei Benzolderivaten einfach darin besteht, daß ein Wasserstoffatom des Benzolkerns direkt durch den neuen Substituenten ersetzt wird, z. B.

$$NH_2.C_6H_5 + HOSO_2OH = NH_2.C_6H_4.SO_2OH + H_2O.$$

Wer nun je Sulfanilsäure dargestellt hat, der weiß, daß beim Zusammenbringen der Schwefelsäure mit dem Anilin zuerst das Anilinsulfat sich ausscheidet und daß dies erst beim Erhitzen in Sulfanilsäure übergeht. Die Säure greift also — wie man erwarten muß — nicht zuerst im Benzolkern, sondern in der Seitenkette an. Nun hat E. Bamberger[2]) auf experimentellem Wege zeigen können, daß sich aus dem Sulfat des Anilins seine Sulfosäuren bilden können. Durch Wasserabspaltung erhielt er aus Anilin-

[1]) Siehe Holleman, „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern". Leipzig, Veit u. Co., 1910. — [2]) Ber. 26, 490 (1893); 27, 361 (1894); 28, 401 (1895); 30, 654, 1261 und 2274 (1897).

bisulfat die Phenylsulfaminsäure $C_6H_5.NH.SO_3H$. Diese Verbindung ist gegen freie Säure äußerst unbeständig. Verdünnte Säure lagert sie in Anilin-o-sulfosäure, konzentrierte Säure und erhöhte Temperatur in Sulfanilsäure um. Dabei ergab es sich, daß die p-Säure auch aus der o-Säure erhalten werden kann, wenn man diese mit konzentrierter Schwefelsäure auf erhöhte Temperatur bringt. Wir haben also die Reaktionsfolge:

$$C_6H_5.NH_2.HOSO_2OH \longrightarrow C_6H_5.NH.SO_2OH$$
$$\longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H}(o\text{-}) \longrightarrow C_6H_4{<}^{NH_2}_{SO_3H}(p\text{-}).$$

Alles deutet darauf hin, daß die Verwandlung des Anilins in Sulfanilsäure diese Phasen durchläuft, daß also die Ersetzung des p-ständigen Wasserstoffs im Anilin nicht direkt, sondern indirekt erfolgt. Wir haben hier einen Fall von indirekter Substitution.

Für die Nitrierung des Anilins sollte man in Analogie zu seiner Sulfierung folgenden Verlauf erwarten:

$$\underset{\text{salpeters. Anilin}}{C_6H_5.NH_2.HONO_2} \longrightarrow \underset{\text{Phenylnitramin}}{C_6H_5.NH.NO_2}$$
$$\longrightarrow \underset{\text{o-Nitranilin}}{C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2}(o\text{-})} \longrightarrow \underset{\text{p-Nitranilin}}{C_6H_4{<}^{NH_2}_{NO_2}(p\text{-})}.$$

In der Tat gelang es E. Bamberger[1]), Phenylnitramin in das Gemisch von o- und p-Nitranilin umzuwandeln, das auch bei der Nitrierung des Anilins entsteht. Hier freilich findet keine Umlagerung von o- in p-Nitranilin statt und nach einer neuen Untersuchung Hollemans[2]) liegen die Verhältnisse hier komplizierter. Überhaupt hängt es ganz von der Natur des Substituenten ab, ob er sich bei seiner Wanderung aus der Seitenkette in den Kern, zuerst in o- oder in p- oder in beide Stellen begibt. Chattaway und Orton haben z. B. gefunden[3]), daß N-Chloracetanilid $C_6H_5N{<}^{COCH_3}_{Cl}$ sich zuerst in p-Chloracetanilid (p-) $ClC_6H_4.NHCOCH_3$ und nicht in die o-Verbindung umlagert. Ist aber die p-Stellung besetzt, so werden auch die o-Stellungen durch

---

[1]) Ber. 30, 1252 (1897); s. a. Störmer, ebenda 31, 2528 (1898). — [2]) Ebenda 44, 704 ff. (1911). — [3]) Ebenda 32, 3572, 3635 (1899); s. auch Blanksma, Recueil 21, 327 (1902); Hantzsch, Ber. 33, 505 (1900).

analoge Umlagerungsreaktionen substituiert. So verläuf rierung des Acetanilins in folgenden Zwischenstufen, wen sie entsprechend leitet:

$$C_6H_5NH(COCH_3) \rightarrow C_6H_5NCl(COCH_3) \rightarrow p\text{-}ClC_6H_4NH(COCH_3) \rightarrow p\text{-}ClC_6H_4NCl(COCH_3) \rightarrow o,p\text{-}Cl_2C_6H_3NH(COCH_3) \rightarrow o,p\text{-}Cl_2C_6H_3NCl(COCH_3) \text{ usw. bis } \rightarrow o,o',p\text{-}Cl_3C_6H_2NCl(COCH_3)$$

Andere Fälle indirekter Substitution sind im Kapitel über Umlagerungen aufgeführt.

Auch für das Phenol waren Anzeichen vorhanden, daß die Substitution seiner Kernwasserstoffatome indirekt verläuft, denn Umlagerungen, wie die folgenden:

$$C_6H_5OSO_3H \longrightarrow C_6H_4<^{OH}_{SO_3H\,[o\text{-}]}$$ [1]

$$Br_3C_6H_2OBr \longrightarrow Br_4C_6HOH$$ [2]

$$C_6H_5OCOOK \longrightarrow C_6H_4<^{OH}_{COOK\,[o\text{-}]}$$ [3]

sind beobachtet.

Man glaubte deshalb, daß alle o, p-Substitutionen ihren Weg über die Seitenkette nehmen, also indirekte Substitutionen sind. Unter diesem Gesichtspunkt hätte sich die Halogenierung des Toluols so erklären müssen, daß das Halogen zuerst in die Seitenkette tritt und von da durch Umlagerung in den Kern gelangt. Holleman und Euwes[4]) prüften deshalb, ob sich Benzylbromid, $C_6H_5CH_2Br$, in o- und p-Bromtoluol umlagern lasse. Es zeigte sich aber, daß Benzylbromid unter den Umständen, bei denen o, p-Bromtoluole sich bilden, nicht umzulagern ist. Bei der Bromierung des Toluols zu o,p-Bromtoluol muß also direkte Substitution von o- und p-Wasserstoffatomen durch Brom angenommen werden, ebenso in anderen Fällen.

Während die o- und p-Stellen somit teils durch indirekte, teils durch direkte Substitution ersetzt werden können, ist für den Ersatz von m-ständigem Wasserstoff bisher indirekte Substitution nur selten nachgewiesen[5]).

---

[1]) Ber. 9, 55, 1715 (1876); 11, 1097 (1878). — [2]) Liebigs Ann. 199, 127 (1879). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 31, 407 (1885). — [4]) Recueil 27, 443 (1908). — [5]) Journ. f. prakt. Chem. 82, 470 (1910).

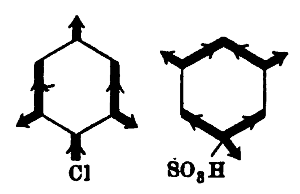
Diese Gesetzmäßigkeiten sind auf dem Wege der Erfahrung entstanden. Es hat indessen nicht an Versuchen gefehlt, Theorien über diese Substitutionsvorgänge aufzustellen. Auf einige derselben ist im vorhergehenden schon hingewiesen worden. Neuerdings hat B. Flürscheim[1]) zum Teil unter Knoevenagels Einfluß den Versuch gemacht, die mitgeteilten Substitutionsregelmäßigkeiten in Anlehnung an A. Werners Anschauungen zu erklären. Wir nehmen an, daß jedes Atom eine gewisse Menge Affinitätskraft besitzt, die für jedes gleichartige Atom gleich, für verschiedenartige Atome verschieden ist. Nach Werner ist die Affinitätskraft eine anziehende Kraft. Sie wirkt aber nach seiner Anschauung nicht in bestimmten Einzelteilen (Valenzen), die konstante Stärke und bestimmte Richtung haben, sondern strahlt sie vom Zentrum der kugelförmig gedachten Atome gleichmäßig nach allen Richtungen der Oberfläche aus. Verbinden sich nun mehrere Atome miteinander, so vereinigen sie sich zunächst zu einer Additionsverbindung im Sinne Kekulés (s. S. 150). Dann teilen sie sich nach Maßgabe ihrer räumlichen und verwandtschaftlichen Verhältnisse gegenseitig in die in ihnen vorhandene Affinitätskraft, wodurch die neue Verbindung erzeugt wird. Wird so z. B. ein Atom mit viel Affinitätskraft, d. h. sehr fest, von einem bestimmten anderen Atom gebunden, so hat dies für noch weitere an ihm befindliche Atome entsprechend weniger Affinitätskraft übrig; die anderen Atome haften weniger fest an ihm.

Im Benzol sind sechs Kohlenstoffatome gleichmäßig untereinander und mit sechs Wasserstoffatomen verbunden. Die gesamte Affinitätskraft verteilt sich entsprechend. Es mögen nun an Stelle eines Wasserstoffatoms ein Halogenatom in den Benzolkern eintreten, und wir wollen annehmen, daß dies fester vom betreffenden Kernkohlenstoffatom gebunden werde. Dann tritt nach Flürscheim eine Verschiebung in der Verteilung der Affinitätskraft ein. Da ein Kohlenstoffatom mehr Affinität als vorher gebraucht, um das Halogen zu binden, so kann es nicht mehr so viel Affinität an seine zwei o-ständigen Kohlenstoffatome abgeben wie im Benzol, und diese haben deshalb mehr freie Affinität zur Verfügung als vorher. Einen Teil dieses Überschusses verwenden

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 321 (1902); 71, 497 (1905); Ber. 39, 2015. Eine merkwürdige Substitution nach vorheriger Anlagerung von Hydroxylamin an m-Di- und Trinitrobenzole vgl. J. Meisenheimer, Ber. 53, 359 (1920).

sie nun nach Flürscheims Annahme, um die ihnen benachbarten, zum halogensubstituierten Kohlenstoff m-ständigen Ringatome fester zu binden, wodurch diese wieder weniger Affinitätskraft für das ihnen benachbarte p-Kohlenstoffatom übrig behalten. In o- und p-Stellung zum halogensubstituierten Kohlenstoffatom ist somit relativ mehr Affinität zur Verfügung als vorher im Benzol. Neu eintretende Substituenten werden deshalb hier angreifen. Das war der Fall, wenn der Substituent fester als Wasserstoff von einem Ringkohlenstoffatom gebunden wird. Im umgekehrten Fall kann das substituierte Kohlenstoffatom mehr Affinität auf seine o-ständigen Nachbarn verwenden, sie also fester binden, wodurch den m-ständigen Kohlenstoffatomen mehr Affinität bleibt. Sie verwenden nach Flürscheim einen Teil davon, um das p-ständige Atom fester zu binden. Indessen bleibt relativ die meiste Affinität am m-ständigen Kohlenstoffatom und darum wird hier weitere Substitution einsetzen. Nimmt man an, daß SO_3H, COOH, NO_2 u. a. weniger fest vom Kernkohlenstoff gebunden werden als Wasserstoff, so kann man verstehen, warum bei Benzolsulfo- und Carbonsäuren usw. Substitution in m-Stellung eintritt.

Indem Flürscheim die festeren Bindungen und die freien Affinitätsbeträge im Benzolsechseck mit dicken, die loseren mit dünnen Strichen bezeichnet, kommt er zu folgenden Bildern für p,o- und m-Substitution:



Die Pfeile bedeuten die Richtung der Kraftwirkungen, die sich vom Substituenten aus fortpflanzen.

Gegen diese Erklärungsversuche erhoben J. Obermiller[1]) und Holleman[2]) berechtigte Einsprüche. Zunächst gibt es kein sicheres Kennzeichen dafür, ob ein Substituent fest oder lose an

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 77, 78 (1908). — [2]) Ebenda 74, 157 (1906), sowie vor allem „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern" 1910, S. 211 ff.; s. a. J. Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. 75, 1 (1907) u. s. später.

ein Benzolkohlenstoffatom geknüpft ist. Je nach den Verbindungen, mit denen er in Reaktion kommt, ist das verschieden. In Monohalogenbenzolen gilt das Halogen als fest gebunden, weil es sich nicht oder nicht so leicht mit KCN, AgOH, KSH usw. umsetzt wie mit Halogenalkylen. Mit Mg in ätherischer Lösung reagiert Halogenbenzol aber gerade so leicht wie Halogenalkyl. Feste und lose Bindungen sind also ganz relative Begriffe.

Nach Flürscheims Ausführungen würde die chemische Anziehung der allgemeinen Massenanziehung (Gravitation) gleichen, aber da stimmen seine Annahmen auch nicht. Nach dem Gravitationsgesetz ist die Wirkung, welche zwei Körper aufeinander ausüben, ganz unabhängig davon, ob noch ein dritter oder noch mehr Körper angezogen werden. Hätte die Erde statt eines zwei Monde, so würde jeder derselben gerade so stark angezogen, als wenn nur einer vorhanden wäre. Vor allem weist aber Holleman mit Recht darauf hin, daß die chemische Anziehung nach allem, was man von ihr kennt, viel mehr Ähnlichkeit mit der elektrischen hat, und bei dieser lassen sich die Anziehungen nicht einfach so summieren, daß wenig Affinität übrig bleibt, wenn viel verbraucht wird.

Endlich sind auch die obigen Substitutionsformeln Flürscheims nach Holleman nicht eindeutig. In ihnen treffen sowohl in m- wie in o-Stellung eine starke und eine schwache Bindung zusammen, in beiden müßte also gleich viel Affinität zur Verfügung stehen. Es müßten sich nach beiden Formelbildern entweder hauptsächlich p- neben nahezu gleichen Mengen o- und m- bilden oder es müßten nahezu gleiche Mengen o- und m- entstehen, was mit der Erfahrung im Widerspruch steht.

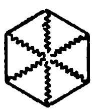
Während Flürscheim annimmt, daß der Substitution stets eine additive Vereinigung der aufeinander wirkenden Stoffe vorausgeht, glaubt J. Obermiller[1]), daß Substitutionen direkte Austauschreaktionen sind: Bei der Ersetzung von Benzolwasserstoff durch z. B. NO_2 vertauscht ein Wasserstoffatom seinen Platz mit dem NO_2 der einwirkenden NO_2OH. Die Wasserstoffatome des Benzols sind nach ihm zu solchen Austauschreaktionen deshalb befähigt, weil sie sich in relativ gelockertem Zustande befinden[2]).

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 1 (1907); **77**, 65 (1908); **82**, 462 (1910); **84**, 449 (1911). Zusammenfassung in J. Obermiller: „Die orientierenden Einflüsse und der Benzolkern", Leipzig, J. A. Barth, 1909. — [2]) Vgl. Obermiller: „Die orientierenden Einflüsse usw.", S. 40f.

Die Tatsache, daß beim Übergang eines Benzolmono- in ein Benzoldisubstitutionsprodukt entweder vorzugsweise o, p- oder hauptsächlich m-Derivate gebildet werden, hat nach Obermiller folgende Ursachen: 1. Die o, p-orientierenden Gruppen (OH, NH_2 usw.) machen bei ihrem Eintritt in den Benzolkern die zu ihnen o,p-ständigen Wasserstoffatome reaktionsfähiger, als sie es vorher waren. 2. Eine m-dirigierende Gruppe (NO_2, SO_3H usw.) verringert aber nach ihrem Eintritt in den Benzolkern die Reaktionsfähigkeit der zu ihr in o, p-Stellung befindlichen Wasserstoffatome. Die m-ständigen Wasserstoffatome haben aber ihre Reaktionsfähigkeit behalten und sind deshalb jetzt leichter substituierbar als die o,p-ständigen.

Nach o,p- dirigierende Gruppen erhöhen also die Reaktionsfähigkeit ihrer o, p-ständigen Wasserstoffatome, nach m- dirigierende hemmen sie. Diese Hemmung ist nach Obermiller eine sterische Behinderung. Daß — entgegen den sonstigen Annahmen der Stereochemie — die sterische Hinderung sich auch auf die p-ständigen Wasserstoffatome erstreckt, hat nach Obermiller darin seine Ursache, daß das p-Kohlenstoffatom direkt mit dem Kohlenstoffatom, das den Substituenten trägt, verbunden ist und nicht indirekt, wie es Kekulés Formel ausdrückt. Obermiller stellt deshalb eine Benzolformel auf, die in der Mitte zwischen der Clausschen Diagonalformel und den zentrischen von Armstrong und Baeyer steht und die folgendermaßen aussieht:



Die peripherischen o-Bindungen sind hier fester gedacht als die diagonalen p-Bindungen.

Dem Augenschein nach ist es so jedenfalls nicht besonders plausibel, daß eine m-orientierende Gruppe zugleich o- und p-Stellungen sterisch behindert. Indessen möge man in Obermillers zitiertem Buche nachlesen, wo auch noch verwandtschaftlich-chemische Gründe aufgeführt werden, die hier nicht eingehend mitgeteilt werden können. Auf verwandtschaftlich-chemischer Basis sucht Obermiller auch die Auflockerung der o, p-ständigen Wasserstoffatome einer in diese Stellungen orien-

tierenden Gruppe zu erklären. Er nimmt, ähnlich wie Flürscheim, an, daß der die Lockerung bedingende Substituent für seine Bindung an den Kern eine größere Affinitätsmenge beansprucht als vorher das Wasserstoffatom, das er ersetzt hat. Dieser Affinitätszuschuß kann „wohl nur dadurch herbeigeschafft werden, daß andere Bindungen im Kern geschwächt werden, und dies wären dann eben in erster Linie die Bindungen der o,p-ständigen Wasserstoffatome“ [1]).

Bildlich drückt Obermiller seine Annahmen durch + - und — -Zeichen an den Stellen im Benzolkern aus, wo Atome gelockert oder gehemmt werden, z. B.:

OH(NH_2 usw.) NO$_2$(SO_3H usw.)

+ + + — — —

Wenn sich nun z. B. zwei gleiche m- oder o,p-orientierende Substituenten im Benzolring befinden, so können sie sich in ihrem Einfluß auf die Benzolwasserstoffatome vereinigen oder in Konkurrenz miteinander treten. Eine derartige Verbindung und damit gegenseitige Verstärkung des reaktionsbegünstigenden Einflusses findet nur statt, wenn Gruppen wie OH, NH_2 usw. in m-Stellung zueinander sich befinden, z. B.:

OH

+ + —OH +

Analog ist es bei m-Phenylendiamin, m-Kresol, m-Xylol u. a., vgl. l. c., S. 11 ff. Reaktionshemmende Gruppen, wie NO_2, verstärken sich indessen in m-Stellung nicht, sondern erschweren die weitere Substitution in erhöhtem Maße. m-Dinitrobenzol

NO_2

+ —NO_2

ist, wie zu erwarten, nur noch an der + -Stelle substituierbar, aber viel schwerer als z. B. Nitrobenzol.

---

[1]) Über den Mechanismus dieser Affinitätsentziehung s. Obermiller: „Die orientierenden Einflüsse usw.“, S. 37 ff., 1909.

Bei o, p-Disubstitutionsprodukten des Benzols gelangt der Einfluß beider Substituenten nicht zur Vereinigung, und so treten sie in bezug auf die Auflockerung der Benzolwasserstoffatome in Konkurrenz miteinander. Aus der Konstitution der Produkte weiterer Substitution schloß Obermiller auf die relative Stärke des begünstigenden Einflusses der Substituenten.

Greifen wir als ein Beispiel die Sulfierung des o- und p-Amidophenols

OH —NH₂ I +   OH 1 2 3 4 5 6 II NH₂

heraus.

Bei I kann eine Sulfogruppe entweder in p-Stellung zur Hydroxyl- oder zur Amidogruppe treten, je nachdem der orientierende Einfluß von OH und NH_2 überwiegt. Sie tritt in p-Stellung zur OH-Gruppe, also überwiegt deren orientierenden Einfluß. Das müßte eine Bestätigung in der Einführung von SO_3H in II finden. Überwiegt der orientierende Einfluß von OH, so muß die Sulfogruppe in o-Stellung zu OH treten, überwiegt der von NH_2, so muß sie sich nach 3 oder 5 begeben. Sie tritt in o-Stellung zu OH, folglich ist auch hier der orientierende Einfluß dieser Gruppe der überwiegende.

In dieser Weise gelangte Obermiller zu folgender Stärkereihe:

$$OH > NH_2 > Cl > CH_3 > H.$$

Ferner fand er, daß NO_2 stärker orientiert als SO_3H und auch als OH.

Dabei ergab sich bei der Revision einer früheren Arbeit von Limpricht ein merkwürdiger Befund. Nitriert man Benzolsulfosäure, so wird relativ viel o-Nitrobenzolsulfosäure gebildet. Sulfoniert man aber Nitrobenzol, so entsteht dies o-Derivat nicht und nur wenig p-Disubstitutionsprodukt. Eine analoge Erscheinung ist den Technikern beim Naphthalin bekannt. Wird Naphthalin-α-sulfosäure nitriert, so tritt die Nitrogruppe in die peri-Stellung. Sulfoniert man aber umgekehrt α-Nitronaphthalin, so entsteht gar kein 1,8-, sondern vorzugsweise 1,5-Disubstitutionsprodukt neben

geringen Mengen anderer Isomeren. Obermiller erklärt diese Erscheinung so, daß eine in das Molekül eintretende Nitrogruppe — besonders einem m-orientierenden Substituenten gegenüber — von sich aus eine Art von „Selbstorientierung“ ausübt. Sie hat das Bestreben, in möglichste Nähe eines bereits vorhandenen Substituenten zu kommen, also in o- bzw. peri-Stellung. Umgekehrt würde eine Sulfogruppe in solche benachbarte Stellungen weniger leicht eintreten und sie speziell einem m-orientierenden Substituenten gegenüber anscheinend überhaupt nicht besetzen [1]).

Wenn nun mehrere Substituenten im Benzolkern vorhanden sind, so üben sie alle auf noch vorhandene Wasserstoffatome sowohl einen reaktionsbegünstigenden als auch einen reaktionshemmenden Einfluß aus. Welches der Wasserstoffatome tatsächlich substituiert wird, hängt davon ab, in welcher Weise die vorhandenen Substituenten ihren Einfluß durchsetzen können. Nach welcher Stelle des Benzolkerns sich die Resultante aller Einflüsse richtet, das läßt sich nach Obermillers Theorie meist nicht mit Sicherheit voraussagen. Um seine Theorie mit den Tatsachen in Einklang zu bringen, bedarf er darum mannigfacher Zusatzhypothesen. Dazu kommt, daß das Gebäude seiner Ansichten zum Teil auf keiner sehr einleuchtenden theoretischen Basis steht. Der Praxis und langer Erfahrung entsprossen, können sie aber wertvolle Direktiven geben und haben sie schon gegeben.

Eine Lösung des Substitutionsproblems dürfte, wie H. Pauly gezeigt hat, nunmehr durch Valenzelektronenhypothese von J. Stark und durch eine mit ihr verwandte Theorie Vorländers gelungen sein. Ehe wir darauf eingehen, wollen wir die experimentellen Befunde bei der Substitution im Benzolkern kennen lernen, die Holleman durch eigene Versuche ergänzte und in mustergültiger Weise zusammenfassend dargestellt hat. Sie sind nach der quantitativen Seite hin noch zu vervollkommnen, doch hat besonders Holleman hier bereits verheißungsvolle Ansätze gemacht [2]). An welche Stelle auch bei der Trisubstitution ($C_6H_4AB \longrightarrow C_6H_3ABC$) ein neuer Substituent vorzugsweise tritt, das kann man, wie A. F. Holleman gezeigt hat, auf Grund der Resultate früherer und eigener Forschungen mit ziemlicher Sicherheit voraussagen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **89**, 70 (1914); Zeitschr. f. angew. Chem. **27**, 37 (1914). — [2]) „Die direkte Einführung usw.“, S. 480 ff.; Ber. **44**, 725, 2504 ff., 3556 (1911); vgl. dazu Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. **82**, 462 (1910).

Holleman hat das Problem ausführlich und kritisch in seinem Werke „Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, ein Beitrag zur Lösung des Substitutionsproblems in aromatischen Verbindungen“[1]) behandelt und wir wollen einige der besprochenen Probleme im Lichte seiner Anschauungen betrachten.

Auf Grund der bisherigen Forschungen nehmen wir folgendes an: Wenn in ein Monosubstitutionsprodukt des Benzols ein zweiter Substituent eingeführt wird, so hängt es von der Natur des vorhandenen und nicht oder untergeordnet von der Natur des neueintretenden Substituenten ab, in welche Stelle des Benzolkerns der zweite Substituent dirigiert wird. Analog ist es nach Holleman beim Eintritt eines dritten Substituenten in zweifach substituiertes Benzol. Der Ort im Benzolkern, an den sich dieser dritte Substituent begibt, hängt nicht oder wenig ab von der chemischen Natur dieses neuen, sondern von der der zwei schon im Benzolkern vorhandenen Substituenten[2]).

Wenn in ein Monosubstitutionsprodukt C_6H_5A ein neuer Substituent C eintritt, so können drei isomere Disubstitutionsprodukte C_6H_4AC entstehen. Diese Isomeren finden sich stets in ungleichen, zum Teil sehr ungleichen Mengen im Reaktionsgemisch, und das kommt daher, daß die o, m- und p-Isomeren sich nicht mit gleicher, sondern mit verschiedener Geschwindigkeit bilden. Die Geschwindigkeit, mit der die Gesamtreaktion vor sich geht, verteilt sich über die drei Isomeren in dem Verhältnis, in dem sie entstehen. Wird in die Verbindung C_6H_5B der Substituent C eingeführt, so kann ein Gemisch o,m,p-C_6H_4BC entstehen. Das Mengenverhältnis der gebildeten Isomeren und damit das Verhältnis der Bildungsgeschwindigkeiten der einzelnen Isomeren ist jetzt natürlich ein anderes als bei der Entstehung von C_6H_4AC[3]).

Wie steht es nun, wenn C in die Verbindung C_6H_4AB eingeführt wird? Der Ort im Benzolkern, an den sich C begibt,

---

[1]) Leipzig, Veit & Co., 1910. — [2]) Diese Regel ist nicht ohne Ausnahmen. Die Abweichungen betragen aber nicht mehr als 5 Proz. und dürften sich bei exakterer Untersuchung noch wesentlich verringern. Siehe l. c., S. 456. Vgl. auch Obermiller, Journ. f. prakt. Chem. **82**, 469 (1910). — [3]) Vgl. hier Hollemans Ansicht über die Nitrierung des Anilins für sich und als Sulfat, Ber. **44**, 725 f. (1911).

wird nur abhängen von der chemischen Natur von A und B (ob sie nach p, o- oder nach m- oder nach beiden orientieren), nicht oder untergeordnet aber von der chemischen Natur von C. Aus dem Mengenverhältnis der gebildeten Isomeren C_6H_3ABC wird man sehen können, welche Stellen im Benzolkern mit größerer und welche mit kleinerer Geschwindigkeit besetzt werden. Nun ist weder das Mengenverhältnis solcher Isomeren bisher genügend oft exakt bestimmt worden, noch hat man hinreichende Geschwindigkeitsmessungen von Substitutionen gemacht. Aber man kennt die Gruppen (A und B), welche nach p, o-, und die, welche nach m- orientieren, und weiß in vielen Einzelfällen der Entstehung von Benzolsubstitutionsprodukten, welche Isomeren sich in größerer und kleinerer Menge, also mit größerer oder kleinerer Geschwindigkeit bilden. Durch Kombination dieser Verhältnisse gelang es Holleman, folgendes über die Substitutionsgeschwindigkeiten im allgemeinen und besonderen auszusagen[1]).

1. Die Substitutionsgeschwindigkeit nach p, o-Stellen ist viel größer als die nach m-Stellen.

2. Die Reihenfolge dieser Geschwindigkeiten ist für die nach p, o- dirigierenden Substituenten:

$$OH > NH_2\,^{2)} > Cl > J\,^{3)} > Br > CH_3.$$

3. Die Reihenfolge der Substitutionsgeschwindigkeiten für nach m- orientierende Gruppen ist:

$$CO_2H > SO_3H > NO_2.$$

Auf Grund dieser Sätze versuchte es Holleman vorauszusagen, welche Isomeren sich als Haupt- und Nebenprodukte bilden müssen, wenn ein Substituent C in eine gegebene Verbindung C_6H_4AB eintritt[4]). Seine Resultate sind in folgenden Tabellen enthalten, die dem Werke „Die direkte Einführung usw.", S. 470 bis 474, entnommen sind. Der theoretischen Voraussage ist immer der experimentelle Befund zur Seite gestellt, und man sieht, daß beide weitgehende Übereinstimmung zeigen.

---

[1]) Holleman, „Die direkte Einführung von usw.", S. 469—470 (1910); vgl. auch J. Obermiller, „Die orientierenden Einflüsse usw.", S. 50 ff. (1909). — [2]) Die Substitutionsgeschwindigkeit von OH ist auch größer als die von $NH.CO.CH_3$. Siehe Obermiller, l. c., S. 54 f. — [3]) Bei J ist es nach den vorhandenen Tatsachen noch unsicher, ob J vor oder hinter CH_3 gestellt werden muß. Siehe Holleman, l. c., S. 466. — [4]) Holleman, l. c., S. 470 ff.

Fall I_1 ($A_{o,p-}$ in 1, $B_{o,p}$ in 2)			
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	Cl	4, 3	4, 3
Cl	CH_3	4, 6	4, 6
Cl	NH_2	5	5
Cl	OH	5, 3	5
Br	Br	4, 3	4, 3
Br	CH_3	4, 5, 3	4, 5
Br	NH_2	5	5
Br	OH	5, 3	5
J	J	4 ?	4, 3
J	CH_3	4	4
J	OH	5, 3	5
CH_3	CH_3	4, 3	4, 3
CH_3	NH_2	5, 3	5
CH_3	OH	{ 3 5	5
NH_2	OH	5	5
OH	OH	4	4, 3

Fall I_2 ($A_{o,p}$ in 1, $B_{o,p-}$ in 3)			
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	Cl	4, 2	4, 2
Cl	J	2 oder 6	4, 6, 2
Cl	CH_3	4, 6	4, 6, 2
Cl	NH_2	{ 4 6, 2 (?)	6, 4, 2
Cl	OH	4	6, 4, 2
Br	Br	4, 2 (?)	4, 2
Br	CH_3	4, 2	4, 6, 2
Br	NH_2	4, 6	6, 4, 2
J	J	4	4, 2
J	NH_2	6	6, 4, 2
CH_3	CH_3	4, 2	4, 2
CH_3	NH_2	6, 2, 4	6, 4, 2
CH_3	OH	6, 4, 2	6, 4, 2
NH_2	NH_2	4, (2)	4, 2
NH_2	OH	4, 6 (?)	6, 4, 2
OH	OH	2, 4, 6	4, 2

Fall I_3 ($A_{o,p-}$ in 1, $B_{o,p-}$ in 4)			
Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.
Cl	Br	2	2
Cl	J	2	2
Cl	CH_3	2, 3	2
Cl	NH_2	3	3
Cl	OH	3	3
Br	CH_3	2, 3	2
Br	NH_2	3, 2	3
Br	OH	3	3
CH_3	J	2	2
J	OH	3	3
CH_3 •	NH_2	3, 2	3
CH_3	OH	3	3
NH_2	OH	3	3
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—
—	—	—	—

Fall II_1 (A_m, B_m)				Fall II_2 (A_m, B_m)				Fall II_3 (A_m, B_m)			
Anwesend		C tritt ein in		Anwesend		C tritt ein in		Anwesend		C tritt ein in	
A	B	Exper.	Theor.	A	B	Exper.	Theor.	A	B	Exper.	Theor.
		4	—	NO_2	SO_3H	5	5	SO_3H	COOH	2	2
NO_2	COOH	5	4, 6	NO_2	COOH	5	5	NO_2	COOH	3	2
		3	—	SO_3H	SO_3H	5	5			2	
SO_3H	COOH	4	4, 6	SO_3H	COOH	5	5	—	—	—	—
COOH	COOH	3	3	COOH	COOH	5	5	—	—	—	—
		4	4	—	—	—	—	—	—	—	—

Fall III_1 ($A_{o,p}$ in 1, B_m in 2)				Fall III_2 ($A_{o,p}$ in 1, B_m in 3)				Fall III_3 ($A_{o,p}$ in 1, B_m in 4)			
Anwesend		3. Substit. tritt in		Anwesend		3. Substit. tritt in		Anwesend		3. Substit. tritt in	
A	B	Exper.	Theor.	A	B	Exper.	Theor.	A	B	Exper.	Theor.
Cl	NO_2	4, 6	4, 6	Cl	NO_2	4, 2	4, 6, 2	Cl	NO_2	2	2
Cl	COOH	4, 6	4, 6	Cl	COOH	4, 6, 2	4, 6, 2	Cl	SO_3H	2	2
Cl	CHO	4	4, 6	Cl	CHO	4, 6, 2 (?)	4, 6, 2	Cl	COOH	2	2
Br	NO_2	4, 6	4, 6	Br	NO_2	4	4, 6, 2	Cl	CHO	2	2
Br	SO_3H	4, ?	4, 6	Br	SO_3H	4, 6	4, 6, 2	Br	NO_2	2	2
Br	COOH	4, 6	4, 6	Br	COOH	6, 4, 2	4, 6, 2	Br	SO_3H	2	2
Br	CN	4	4, 6	Br	CHO	4, (2 ?)	4, 6, 2	Br	COOH	2	2
J	NO_2	4, 6	4, 6	J	NO_2	4 (?)	4, 6, 2	Br	CN	2	2
J	COOH	4	4, 6	CH_3	NO_2	4, 6, 2	4, 6, 2	Br	CHO	2	2
CH_3	NO_2	4, 6	4, 6	CH_3	SO_3H	6, 5 (?)	4, 6, 2	J	NO_2	2	2
CH_3	SO_3H	4	4, 6	CH_3	COOH	6, 4, 2	4, 6, 2	CH_3	NO_2	2	2
CH_3	COOH	4, 6	4, 6	CH_3	CHO	4, 2	4, 6, 2	CH_3	SO_3H	2	2
CH_3	CN	4	4, 6	NH_2	NO_2	4, 6, 2	4, 6, 2	CH_3	COOH	2	2
NH_2	NO_2	4, 6	4, 6	NH_2	SO_3H	6, 4	4, 6, 2	CH_3	CN	2	2
NH_2	SO_3H	4	4, 6	NH_2	COOH	2, 4, 6	4, 6, 2	CH_3	CHO	2	2
NH_2	COOH	4	4, 6	OH	NO_2	2, 6, 4	4, 6, 2	NH_2	NO_2	2	2
OH	NO_2	4, 6	4, 6	OH	SO_3H	?	4, 6 2	NH_2	SO_3H	2	2
OH	SO_3H	4	4, 6	OH	COOH	6, 2	4, 6, 2	NH_2	COOH	2	2
OH	COOH	4, 6	4, 6	—	—	—	—	OH	NO_2	2	2
OH	CHO	4, 6	4, 6	—	—	—	—	OH	SO_3H	2	2
—	—	—	—	—	—	—	—	OH	COOH	2	2
—	—	—	—	—	—	—	—	OH	CHO	2	2

Auf Grund der vorgetragenen Ansichten stellten Holleman und J. Boeseken folgende Hypothese über Ursache und Mechanismus der o, p- und der m-Substitution auf, die wir der Vollständigkeit halber noch mitteilen wollen.

Sie gehen aus von der Kekuléschen Formel des Benzolringes. Ein Substituent X steht darin immer an einem doppelt gebundenen Kohlenstoffatom:

Nun weiß man aus der Fettreihe, daß die unmittelbare Nähe einer Kohlenstoffdoppelbindung von großem Einfluß auf das chemische Verhalten der an sie gebundenen Atome und Atomgruppen ist. In $CH_2{=}CCl.CH_3$ ist das Chlor zu doppelten Umsetzungen viel weniger befähigt als in $CH_2{=}CH.CH_2Cl$. Wie aber die Kohlenstoffdoppelbindung die Reaktionsfähigkeit des Substituenten, so beeinflußt auch der Substituent die Additionsfähigkeit der doppelten Bindung. Darum nimmt Holleman an, daß ein Substituent X, wenn er am Benzolring steht, je nach seiner chemischen Natur zunächst die Additionsfähigkeit der Doppelbindung (1, 6) entweder erhöht oder herabsetzt. Dann ist er aber auch von analogem Einfluß auf die Additionsfähigkeit der konjugierten Doppelbindung (1, 6, 5, 4) nach 1, 4. Die doppelte Bindung 2, 3 dagegen wird in ihrer ursprünglichen Reaktionsfähigkeit nur wenig von X berührt.

Kurz: Steht ein Substituent an Stelle 1 im Benzolring, so wird durch ihn die Additionsgeschwindigkeit nach 1, 6 und 1, 4 vergrößert oder verkleinert, je nach der Natur des Substituenten, während die Additionsgeschwindigkeit nach 2, 3 nur wenig beeinflußt wird.

Der Substitution geht nach Holleman eine Addition voraus, und wenn C_6H_5X nitriert wird, können zuerst drei Additionsprodukte entstehen, nämlich:

Sofort spalten diese aber Wasser ab unter Rückbildung des jetzt doppelt substituierten Benzolringes:

Erhöht X die Additionsfähigkeit der Doppelbindung 1, 6 und der konjugierten Bindung 1, 6, 5, 4, so werden die Reaktionen, die zu o- und p- führen, rascher verlaufen als die, welche m- geben. Erstere sind Hauptprodukte, und m- tritt desto mehr zurück, je mehr X die Reaktionsgeschwindigkeit nach 1, 6 und 1, 4 erhöht. Das Gegenteil tritt ein, wenn X die Additionsgeschwindigkeit nach 1, 6 und 1, 5 herabsetzt. Dann wird m- sich in entsprechender Weise vermehren und vorwiegen. Als Beispiele können die Nitrierung von Phenol und Toluol gelten. OH, in der Reihenfolge S. 184 u. 187 an erster Stelle stehend, erhöht die Additionsgeschwindigkeit nach 1, 6 und 1, 4 stark, und so ist unter den Nitrierungsprodukten nur o- und p-Nitrophenol nachzuweisen. CH_3, das in der Reihe an letzter Stelle steht, erhöht die Reaktionsgeschwindigkeit der betreffenden Bindungen lange nicht so stark wie OH, die Geschwindigkeit der Reaktion, die zu m- führt, tritt infolgedessen nicht so stark gegen die von o, p- zurück, und darum findet man bei der Nitrierung von Toluol auch einige Prozente m-Verbindung.

Vermindert aber X die Reaktionsfähigkeit der doppelten (1, 6) und der konjugierten doppelten Bindung, so ist die Doppelbindung 2, 3 jetzt am reaktionsfähigsten und es wird ein m-Disubstitutionsprodukt gebildet. Wir verstehen nun auch, warum m-Disubstitutionsprodukte sich langsam bilden. Die Doppelbindung 2, 3 ist aber nur eine gewöhnliche, unbeeinflußte Benzoldoppelbindung und die addieren erfahrungsgemäß ziemlich langsam.

In bezug auf die Mengenverhältnisse, in welchen die Isomeren bei einer Substitution bestimmter Art sich bilden, fanden Holleman und seine Schüler, daß zwar der betreffende Substitutionstypus erhalten bleibt, daß aber innerhalb dieses Typus die Verhältnisse der Isomeren stark wechseln können, und zwar 1. unter dem Einfluß der anwesenden Substituenten, 2. durch die Natur

des Substituenten, der eintritt, und 3. durch äußere Umstände, wie Temperatur, Katalysatoren u. a.

Die vorgetragenen Gesetzmäßigkeiten über den Verlauf der Substitution im Benzolkern sind empirisch gefunden und haben fast durchweg qualitativen Charakter. Man kann auf Grund von Analogien in den angezogenen Fällen meist richtig voraussagen, wohin ein neuer Substituent tritt. Wir wollen nun neuere Arbeiten kennen lernen, durch die eine kausale Begründung der empirisch gefundenen Gesetzmäßigkeiten gegeben wird.

Faßt man die bisherigen Resultate zusammen, so muß man sagen, daß es auf rein chemischem Wege nicht gelungen ist, eine völlig befriedigende Lösung der Konstitutionsfrage des Benzols zu finden. Physikalisch-chemisch hat man unter anderem Molekularvolumen, Molekularrefraktion und -dispersion, vielfach die Verbrennungswärme, besonders aber die sehr wichtige Lichtabsorption des Benzols und seiner Derivate studiert. Hier kam man zu Forderungen für eine Benzolformel, die Hermann Pauly[1]) folgendermaßen formuliert:

1. Die Atome sollen in einer Ebene liegen.
2. Der Ring muß völlig symmetrisch angeordnet und gleichartig gebunden sein.
3. Der Ring soll weder zentrische noch den olefinischen gleichende Bindungen enthalten. Der Sättigungsgrad der Bindungen soll ungefähr in der Mitte zwischen dem der einfachen und dem der zweifachen Bindung liegen.

Zunächst zeigte Pauly, daß man die Thielesche Formel den obigen Forderungen entsprechend umgestalten kann, wenn man die um den Betrag der Partialvalenzen verminderte gewöhnliche Doppelbindung statt durch = durch die Schreibung ⌓ ersetzt. Man erhält dann die Formel III:

I ⇄ II ⇄ III

die Pauly „inaktives Benzol“ im Vergleich zum „olefinischen Benzol“ I nennt. Sie hat gerade so viele Sättigungsmomente wie die olefinische Kekulés, erscheint aber auch graphisch inaktiv.

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 98, 118.

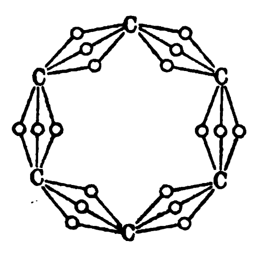
Aber Pauly ist es gelungen, eine Benzolformel, die J. Stark auf Grund seiner Theorie der Valenzelektronen ableitete, in etwas veränderter Weise anschaulich und überraschend einfach zu gestalten. Durch sie vermögen wir das ganze Verhalten des Benzols völlig zufriedenstellend zu erklären. Sie ist die auf dem Boden der Elektronentheorie einzig mögliche Formel und möge in der Folge Stark-Paulysche Benzolformel heißen. Um sie zu verstehen, wollen wir erst ihre Vorgänger kennen lernen.

Zunächst müssen wir uns daran erinnern, daß im Sinne der Valenzelektronentheorie eine einfache Bindung zwischen zwei Atomen so ausschaut:

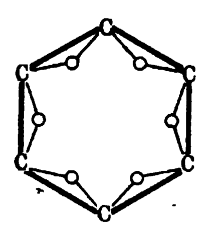
A_1—o
 o—A_2,

wobei die kleinen Kreise die Valenzelektronen bedeuten.

Da nun im Benzol die sechs Ringatome ganz gleichartig miteinander verkettet sein müssen, so nimmt Hugo Kauffmann[1]) an, daß sich jedes mit drei Valenzen beteiligt, so daß 18 Elektronen in Betracht kommen. Er leitet daraus die (vereinfachte) Formel:

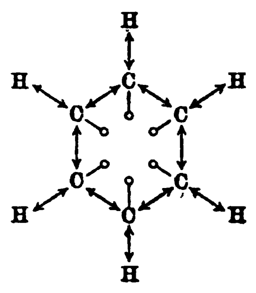


ab, in der infolge der Valenzzersplitterung (s. S. 99) sechs Valenzelektronen als gelockert angenommen werden können. Um das zum Ausdruck zu bringen und zugleich die Ähnlichkeit mit den gebräuchlichen Benzolformeln hervortreten zu lassen, schreibt Kauffmann seine Formel des Benzolringes folgendermaßen:



[1]) Die Valenzlehre, S. 539.

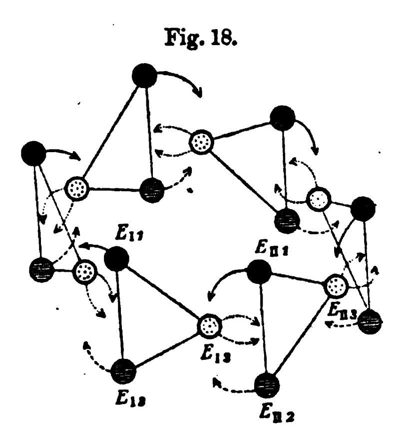
J. Stark leitete früher eine Benzolformel ab, die so aussah:



Er ersetzte sie aber neuerdings durch eine innerlich vollkommenere, aber weniger leicht zu übersehende.

Auf Grund von Starks Valenzhypothese sind bei ihr sechs Kohlenstoffatome durch die Felder ihrer Valenzelektronen zu einer Gleichgewichtsanordnung zusammengebunden. Die Mittelpunkte der sechs Kohlenstoffatome mögen in den Ecken eines regulären Sechsecks liegen. Ein jedes Kohlenstoffatom soll so stehen, daß eine durch drei seiner Valenzelektronen gelegte Ebene senkrecht zur Ebene des Sechsecks steht. Eines dieser Valenzelektronen liegt in der Ebene des Sechsecks, die zwei anderen oberhalb und unterhalb dieser Ebene in gleichen Abständen von ihr. Das vierte Valenzelektron eines jeden Kohlenstoffatoms befindet sich dann ebenfalls in der Ebene des Sechsecks, aber nach außen abgewandt vom Sechseck. Die Fig. 18 gibt die Lage von je drei Valenzelektronen der sechs Benzolkohlenstoffatome perspektivisch wieder. Die drei zusammengehörigen Elektronen eines Atoms sind als Dreieck miteinander verbunden, die sechs in der Ebene des Sechsecks liegenden Elektronen sind alle punktiert. Sechs weitere in einer gemeinsamen Ebene über dem Sechseck liegende Elektronen sind voll geschwärzt dargestellt und die sechs in einer gemeinsamen Ebene unterhalb des Sechsecks befindlichen Elektronen gestrichelt. Das vierte nach außen abgewandte Elektron ist nicht eingezeichnet,

Fig. 18.



weil es an der Benzolbindung nicht teilnimmt. Die ringartige Verknüpfung der sechs Kohlenstoffatome ist durch Pfeile angedeutet. Das mittlere (punktierte) Valenzelektron des ersten Kohlenstoffatoms ist mit der positiven Fläche, die sich zwischen den Elektronen 1 und 2 des nächsten Atoms befindet, durch Kraftlinien verbunden. Auf der anderen Seite ist das Atom durch ein jedes Elektron 1 und 2 an die positive Fläche des vorausgehenden Atoms um das Elektron 3 herum gefesselt. Die Teilfelder $E_{I_3}—C_{II}$, $E_{II_3}—C_{III}$, $E_{III_3}—C_{IV}$, $E_{IV_3}—C_{V}$, $E_{V_3}—C_{VI}$, $E_{VI_3}—C_{I}$ sind ähnlich den entsprechenden Teilfeldern in der einfachen Kohlenstoffbindung C—C. Die Teilfelder $E_{II_1}—C_{I}$ und $E_{II_2}—C_{I}$, $E_{III_1}—C_{II}$ und $E_{III_2}—C_{II}$, $E_{IV_1}—C_{III}$ und $E_{IV_2}—C_{III}$, $E_{V_1}—C_{IV}$, $E_{V_2}—C_{IV}$, $E_{VI_1}—C_{V}$ und $E_{VI_2}—C_{V}$, $E_{I_1}—C_{VI}$ und $E_{I_2}—C_{VI}$ sind ähnlich den entsprechenden Teilfeldern in der dreifachen Kohlenstoffbindung C≡C. Sie haben aber nur insofern Ähnlichkeit mit ihnen, als sie durch den Zwang der Ringbildung aus ihnen entstanden sind. Durch ihre Reißkraft und durch ihre Bindungsenergie sind sie merkbar von ihnen verschieden. Die Reißkraft $E_{I_3}—C_{II}$ ist bei der Benzolbindung kleiner als die Reißkraft $E_{I}—C_{II}$ in der einfachen Bindung. Die Energie der Benzolbindung für die 18 zusammenwirkenden Elektronen ist kleiner als die Energie für die 18 Elektronen von 9 einfachen Bindungen, andererseits ist sie aber auch größer als die Summe aus den Energien für die 12 Elektronen von 3 Doppelbindungen und den Energien für die 6 Elektronen von 3 einfachen Bindungen, ebenso größer als die Summe aus den Energien von 6 dreifachen Bindungen.

Um diese Benzolformel übersichtlicher zu gestalten, hat **Stark** ihr die Form:

gegeben, indem die Schreibweise >— ein Mittelding zwischen einfacher und doppelter Bindung, eine sogenannte „zweieinfache“ Bindung, ausdrücken soll. Unter dieser Voraussetzung vermeidet sie alle Nachteile, die die Kekulésche Schreibweise mit wirklichen

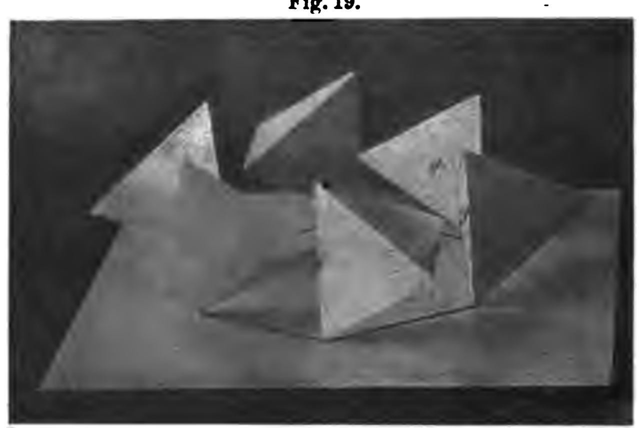
doppelten Bindungen hat: kleinere Verbrennungswärme, als drei Doppelbindungen entsprechen müßte, Verschiedenheit des ultravioletten Bandenspektrums des Benzols von dem der Kohlenstoffdoppelbindung, Unmöglichkeit von zwei o-Biderivaten.

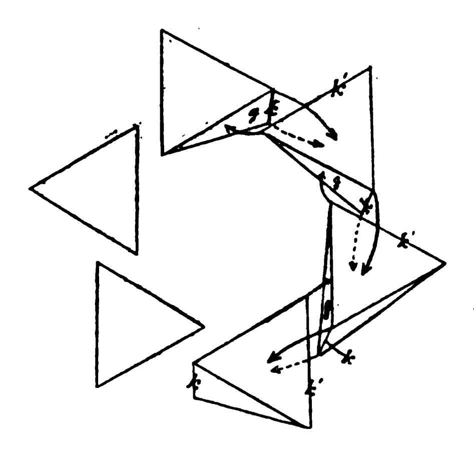
Nun ist es, wie gesagt, kürzlich Hermann Pauly gelungen, die Starksche Originalformel des Benzols einfacher und übersichtlicher darzustellen und vom Standpunkt des Chemikers aus zu zeigen, wie weitgehend sie alle Verhältnisse beim Benzol zu erklären vermag. Pauly geht aus von einer Art Tetraedermodell des Kohlenstoffs. In den vier Ecken des Tetraeders denkt er sich die vier Valenzelektronen des Kohlenstoffs, während die kugelförmig gedachte Atommasse dem Tetraeder so einbeschrieben ist, daß sie seine Flächen im Mittelpunkt berührt. Denken wir uns nun in den Ecken eines regulären Sechsecks, senkrecht auf seiner Fläche je eine Kante k von sechs gleichen Tetraedern aufgerichtet und um sie die Tetraeder so gedreht, daß jeder dieser Kanten eine horizontal gerichtete Kante k' eines vorhergehenden Tetraeders gegenübersteht, so können wir ein völlig symmetrisches, ringförmiges System von sechs Kohlenstoffatomen erhalten. Dabei liegen die Tetraederkanten k' alle in einer Parallelebene zu der in Fig. 19 als Unterlage gezeichneten Ebene. In dieser Ebene liegen auch die Mittelpunkte der Atome. Die nach dem Innenraum des Ringes gerichteten Tetraederflächen stehen zueinander wie die Schaufeln eines Wasserrades. Den drei mit Valenzelektronen besetzten Ecken der eben genannten Flächen stehen nun Flächen beiderseits benachbarter Tetraeder gegenüber und zwischen den so nahe gerückten Ecken und Flächenmittelpunkten verlaufen nun die bindenden Kraftfelder, deren Richtung in Fig. 19 durch Pfeile angedeutet ist. Von diesen Kraftfeldern sind die innersten die kürzesten und darum festesten. Man könnte glauben, daß die Tetraeder durch weitere Drehung um die Kante k nach innen noch zusammenrücken und so eine „zentrische“ Gruppierung geben könnten. Da aber die in den Ecken befindlichen Valenzelektronen sich abstoßen, so ist das nicht wahrscheinlich. Im Innern des obigen Moleküls herrscht vielmehr ein Erweiterungsbestreben, während die in der Peripherie befindlichen Bindefelder eine Verengerung anstreben, so daß eine Gleichgewichtslage sich ausbilden muß, die bei dieser Benzolformel ursächlich begründet ist und nicht wie in den alten Formeln formal angenommen wird.

Diese Benzolformel möge in der Folge als die Stark-Paulysche Benzolformel bezeichnet werden. Es ist nun ohne weiteres verständlich, daß diese Gleichgewichtslage der sechs Kohlenstoffatome im Benzol verändert werden muß, wenn andere Atome



Fig. 19.





oder Atomgruppen an das System herantreten und mit ihren Kraftfeldern auf die Kraftfelder dieses Moleküls wirken. Es werden Verlängerungen und Verkürzungen der Kraftfelder zwischen den Atomen eintreten, wodurch sich die Reaktionsfähigkeit einzelner Stellen des Ringes natürlich wesentlich verändert.

Ist die Stark-Paulysche elektroatomistische Benzolformel somit in ihrem Zusammenhalt kausal begründet, so vermag sie, wie besonders Pauly zeigte, auch Reaktionen leicht zu erklären, für die man bisher nur hypothesenreiche Interpretationen hatte.

Bei seinen Untersuchungen über die Dehydrierung der Hydrophthalsäure hatte Baeyer festgestellt, daß ein bemerkenswerter Unterschied in der Leichtigkeit besteht, mit der Dihydrophthal- und Dihydroterephthalsäuren unter Wasserstoffabspaltung in die zugehörigen Benzoldicarbonsäuren übergehen.

Leicht bilden sich die zugehörigen Benzoldicarbonsäuren:

HCOOH, HCOOH und HCOOH, HCOOH

weniger leicht:

HCOOH, COOH und COOH, COOH

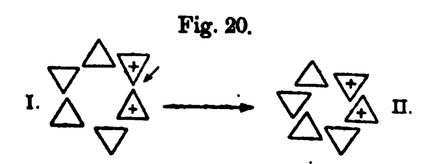
gar nicht:

COOH, COOH und COOH, COOH

In den Hydrophthalsäuren ist der eigentliche Benzolring noch nicht vorhanden. Man kann aber eine große Neigung voraussetzen, ihn zu bilden, da, wie wir sahen, die sechs Kohlenstoffatome bei ihm in eine sehr stabile Gleichgewichtslage gebracht werden. Dies „Benzolwerden“ kann offenbar leichter vor sich gehen, wenn das carboxyltragende Ring-Kohlenstoffatom an seinem Platze — also in relativer Ruhe — bleiben kann, als wenn es sich gegen beweglichere Nachbaratome erst verstellen muß: „Denn in dem Augenblicke, wo ein Wasserstoffatom sich losgelöst hat, heften sich die frei gewordenen Kraftlinien an die Masse des Nachbarringatoms und reißen gewaltsam ihr zugehöriges Atom in den (physikalisch) nachweisbar engeren Ring hinein, und zwar mit einem um so heftigeren Ruck — und um so leichter fällt eben das Carboxyl als CO_2 ab —, je weiter das carboxylierte Kohlenstoffatom außerhalb des engeren Ringes

gestanden war. Stand dieses also dem engeren Ringe näher, indem es jenseitig schon doppelt gebunden war, so geht die Kohlendioxydabspaltung schwer oder gar nicht vor sich, war das Atom aber beiderseits einfach gebunden, so fällt das Carboxyl leichter ab. Und wenn gar noch zwei nur einfach gebundene carboxyltragende Atome da sind, wie bei dem ersten Säurepaar, so geht die Kohlensäureentwickelung spielend von statten. Weshalb auch die Δ^{2-6}-Dihydrophthalsäure CO_2 abspalten muß, obwohl beide carboxylierten Kohlenstoffatome in einem System zweier benachbarter Doppelbindungen liegen und dadurch jenseitig doppelt gebunden sind, sieht man sofort, wenn man gemäß dem obigen Modell von Stark in Fig. 20 sechs Dreiecke (etwa aus Kartenpapier hergestellt) zusammenlegt und die beiden carboxylierten mit einem Zeichen (+) versieht. Denn das Modell I in Fig. 20 kann nur dadurch in das Modell II der Phthalsäure sich umwandeln, daß wenigstens eines der carboxylierten Kohlenstoffatome sich zum anderen verstellt (kleiner Pfeil):

Fig. 20.



Stellt man hingegen in der nämlichen Weise von dem letzten Säurepaar, den beiden Δ^{1-4}-Säuren, entsprechende Modelle zusammen, so erkennt man gleich, daß bei diesen keinerlei Zwang zur Verstellung eines einzelnen carboxylierten Kohlenstoffatoms vorhanden ist. Das „Benzolwerden" kann durch ein Sichrichten der anderen, nicht doppelt gebundenen Atome vollkommen bewirkt werden, und die Carboxylgruppen bleiben beide erhalten.

Aber auch die Substitutionsregeln lassen sich nach den früher gegebenen Gedankengängen Paulys (s. S. 197) direkt ableiten. Wir sahen, daß in der Stark-Paulyschen Formel die Atome im Benzol zu einem sehr stabilen Gleichgewicht ihrer Anziehungskräfte vereinigt sind. Kommen nun z. B. metalloidische, also stark polare Atome, wie Cl oder O an die Kohlenstoffatome des Ringes (substituieren sie also die H-Atome desselben), so beeinflussen sie die Bindefelder und können dadurch das Gleichgewicht in

zweierlei Weise stören bzw. verschieben: 1. in bezug auf die Bindefestigkeit; 2. durch Heranziehung und damit Lockerung ungesättigter Valenzelektronen. Betrachten wir die Substitution eines Wasserstoffs durch Sauerstoff im Phenol, so haben wir in ihm einen Körper, in dem der Sauerstoff fest an ein Ringkohlenstoffatom gebunden ist. Dadurch sind die Kraftfelder zwischen den Ringatomen anders in Anspruch genommen, also verändert. In der o- und p-Stellung finden wir beim Phenol erhöhte Reaktionsfähigkeit, was man durch Annahme gelockerter Valenzelektronen (oder nach der neueren Vorstellung von Stark durch stärker ausgebuchtete Kraftlinien, die von den Valenzelektronen ausgehen) zur Anschauung bringen kann. Durch die Lockerung der Valenzelektronen ist eine gesteigerte Anziehungskraft an dem o- oder an dem p-Kohlenstoffatom entstanden. Wir können das durch folgende Formeln zum Ausdruck bringen, in denen die stärkeren Striche kürzere Kraftfelder bezeichnen sollen und in denen die Valenzelektronen durch o, gelockert durch —o veranschaulicht sind.

Benzol   Phenol

In analoger Weise wie durch Sauerstoff werden die Bindefelder des Ringes durch andere metalloidische Elemente beeinflußt. Dabei werden die Verschiebungen in dem Maße geringer sein, wie der metalloidische Charakter geringer ist. Immer aber werden in o- oder p-Stellung Stellen abgestuft erhöhter Reaktionsfähigkeit sein, wie sie dem Schema auf Seite vorher entsprechen. Man kommt so durch kausale Begründung zu der Reihenfolge orientierender Substituenten, die Holleman empirisch für die o, p-Substitution gefunden hat:

$$OH > NH_2 > Cl > J > Br > CH_3.$$

Da in erster Linie hier die unmittelbare Bindung in Betracht kommt, gibt Pauly sachgemäßer die Reihenfolge der in erster Linie substituierenden Atome: O, N, Cl, J, Br, C (oder = ONClBrJC?).

Die schwächste Wirkung zeigt also das nicht ausgesprochen polare Kohlenstoffatom, das **Stark** ja als „elektrozwiefach“ bezeichnete. Natürlich beeinflussen Wasserstoffatome substituierender Gruppen (OH, NH_2, CH_3) die Bindungsweise. Aber der Einfluß ist untergeordnet, weil der Wasserstoff zwar metallähnlich, aber auch elektrozwiefach ist.

Wenn nun durch ein- oder mehrere ausgesprochen polare Elemente die Valenzelektronen eines unmittelbar an den Ring gebundenen Atoms so stark beansprucht werden, daß ihm nur noch eine verminderte Valenzlinienzahl zur Bindung des Benzolkohlenstoffatoms übrig bleibt, so treten die gelockerten Elektronenlinien in o, p-Stellung zugunsten derjenigen in m-Stellung zurück. Wir können das bei der Nitrierung des Toluols und seiner in der Seitenkette chlorierten Derivate sehr schön in nebenstehender Tabelle verfolgen.

Vorhandener Substituent	NO_2 geht in Stellung
$-\overset{1}{C}\overset{2}{H}\overset{2}{H}\overset{2}{H}$	2, 4, 3
$-\overset{1}{C}\overset{2}{H}\overset{2}{H}\overset{2}{Cl}$	4 / 2 3
$-\overset{1}{C}\overset{2}{H}\overset{2}{Cl}\overset{2}{Cl}$	3
$-\overset{1}{C}\overset{2}{Cl}\overset{2}{Cl}\overset{2}{Cl}$	3

Wir sehen, daß die m-Stellung zurücktritt, solange die Wasserstoffatome vorwiegen, daß sie aber vorherrscht, wenn die Chloratome an Zahl überwiegen.

Wenn die meisten oder alle Valenzen des direkt am Kerne sitzenden Atoms durch Sauerstoff oder Stickstoff oder N mit O substituiert sind, so herrscht die Orientierung in die m-Stellung vor, wie folgende Tabelle zeigt:

Anwesend	Orientierung				
	Cl	Br	J	NO_2	SO_3H
$-\overset{1}{C}:\overset{2}{O}\overset{2}{H}$	2 3	?	?	3, 2	?
$-\overset{1}{C}:\overset{2}{O}\overset{2}{C}\ \overset{3}{H}\overset{3}{H}\overset{3}{H}$	?	?	?	3, 2, 4	?
$-\overset{1}{C}:\overset{2}{O}\overset{2}{O}\ \overset{3}{H}$	3 2	3	3	3, 2, 4	3, 4
$-\overset{1}{N}:\overset{2}{O}\overset{2}{O}$	3	3	?	3, 2, 4	3, 2 4
$-\overset{1}{S}\vdots\overset{2}{O}\overset{2}{O}\overset{2}{O}\ \overset{3}{H}$	?	3	?	2 3, 4	3, 4
$-\overset{1}{C}:\overset{2}{N}$	?	?	?	3	?

Nun orientieren $-\overset{1}{N}=\overset{2}{N}-$, $-\overset{1}{C}\equiv\overset{2}{N}$, $-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-$ sowie $-\overset{1}{C}H=\overset{2}{C}H-\overset{3\,4\,5}{CO_2H}$ als Substituenten im Benzol nicht nach m-. Offenbar stehen N und vielmehr noch C hinsichtlich der Kraft der m-Orientierung hinter Sauerstoff zurück und dies Element kann auch von der vierten Stelle aus seinen Einfluß praktisch nicht mehr geltend machen. Es dürfte darum für die m-Orientierung eine ausgesprochene Polarität der in Stellung 2 befindlichen Atome der substituierenden Gruppe entscheidend sein. Das zeigt sich auch, wenn CH_3, CH_2Cl, $CHCl_2$ und CCl_3 successive Substituenten sind. Die ersten zwei orientieren nach o, p, die letzten zwei nach m-. Hier haben die Chloratome eine polare Übergewichtswirkung erhalten, die bei CH_2Cl noch nicht vorhanden war.

Daß nun Phenylnitromethan nach m- orientiert, braucht dem nicht zu widersprechen, denn in Lösung ist es in der Isoform

$$C_6H_5 . \underset{H}{\overset{1}{C}}=\overset{2}{N}<^{\overset{3}{O}}_{\underset{4}{O}H}$$

vorhanden, in der das in 2-Stellung befindliche Stickstoffatom durch O_2 in 3 so stark metalloidisch-polar gesteigert wird, daß nunmehr die m-Orientierung die o, p-Orientierung überwiegt. Quecksilber z. B. als $-\overset{1}{Hg}-\overset{2}{O}-(\overset{3}{Cl})$ wird nun aber durch Anwesenheit von $-NO_2$, $-CO_2H$, $-COC_6H_5$ nicht nach m-, sondern nach o- dirigiert. Aber Quecksilber hat im Gegensatz zu allen bekannten Benzolsubstituenten metallischen Charakter. Nur bei ausgesprochen metalloidisch-polaren Substituenten, wie Halogenen, Nitro-, Sulfo-, Carboxyl wird durch $-NO_2$, $-CO_2H$, $-COC_6H_5$ die Lockerung der Valenzelektronenlinien in o- und p- zugunsten der m-Stellung zurückgedrängt, nicht aber bei $-\overset{1}{Hg}-\overset{2}{O}-(\overset{3}{Cl})$. Denn indem das o-Ringkohlenstoffatom mehr als vorher die positive Fläche seiner Atommasse bei der Orientierung durch sauerstoffreiche Substituenten zur Geltung bringt, kann $-Hg-O-Cl$ erst recht von diesem angezogen werden. Der mit Hg verbundene O kann dagegen den metallischen Charakter des Hg zu wenig beeinträchtigen, als daß die m-Orientierung vorwiegen könnte.

Wenn nun an den Benzolkern eine Carbonylgruppe gebunden wird, so können sich von ihr aus über zwei o-ständige oder über vier konjugierte Benzolkohlenstoffatome nach den Überlegungen, die wir S. 113 kennen lernten, Beziehungen herstellen.

Für Salicylaldehyd, bei dem zum Hydroxyl- noch ein Aldehydsubstituent trat, ergeben sich folgende Möglichkeiten:

Das erste Formelbild gibt die Säure-, die zwei anderen mehr die Aldehydnatur wieder. Begünstigen die äußeren Einflüsse mehr die Situation in I, so hat der Carbonylsauerstoff sein gelockertes Valenzelektron zurückgezogen, weil der Carbonylkohlenstoff sich besonders fest an den Benzolkern gebunden hat. Dadurch wurde aber am zugehörigen Benzolkohlenstoffatom ein Valenzelektron gelockert, und trotz ihrer Stärke hat die Bindung zwischen dem Carbonyl und dem Kern einen ungesättigten Charakter. Wegen der Reaktionsfähigkeit an dieser Stelle kann der Aldehyd beim Behandeln mit Schwefelsäure Kohlenoxyd entbinden und mit Hydroperoxyd Brenzcatechin, mit überschüssigem Brom 2,4,6-Tribromphenol abspalten. In den Formeln II und III befinden sich die gelockerten Valenzelektronen des Kerns in 3 bzw. 5 von der Aldehydgruppe. Tatsächlich findet an diesen Stellen die Substitution durch Br und NO_2 statt.

Bei den für m-Oxybenzaldehyd abgeleiteten Formeln:

kann keine der obigen analoge Beeinflussung zwischen OH und CO stattfinden. Weil die Haupteinflüsse hier nach anderen Richtungen gehen, bleibt das Carbonyl stets schwach an den Benzolkern gebunden, dessen entsprechendes Kohlenstoffatom kein gelockertes Valenzelektron enthält. Mangels Angriffsmöglichkeit wird die Aldehydgruppe weder durch Schwefelsäure noch durch Hydroper-

oxyd oder Halogen abgespalten. Dagegen tritt die Aldehydnatur hier mehr hervor, was sich z. B. in der Leichtigkeit offenbart, mit der der Aldehyd zur zugehörigen Säure oxydiert wird.

Beim p-Oxybenzaldehyd sind die zwei nebenstehenden Formeln möglich. Wenn man annimmt, daß hier die symmetrische Formel die begünstigtere ist, so erklärt sich hier die ähnlich leichte Abspaltbarkeit des Carbonyls wie beim Salicylaldehyd bei der Einwirkung von Schwefelsäure, Hydroperoxyd und Brom, sowie die Säurenatur des Aldehyds. Bei der Kernsubstitution treten die Substituenten in die zu erwartenden Stellungen.

Vor einigen Jahren wurde die Frage aufgeworfen[1]), warum das Carbonyl im Dimethylindandion I so reaktionsfähig, im homologen Diäthylindandion II dagegen nahezu indifferent ist. Nach Pauly[2]) rührt das daher, daß die mit Sternchen bezeichneten Kohlenstoffatome im ersten Falle die Mehrheit ihrer Valenzen nur an Wasserstoff gebunden haben, während im zweiten Falle Kohlenstoff mit Wasserstoff sich in die Absättigung der Valenzen teilt. Durch den Einfluß des Kohlenstoffs werden in besagter Weise die im Dimethylindandion gelockerten Valenzelektronen fester angezogen und die Reaktionsfähigkeit der Carbonylgruppe dadurch vermindert, wie das die nebenstehenden Formeln veranschaulichen.

Damit sind für eine Reihe von Fällen die Gedankengänge mitgeteilt, durch die man mit der Valenzelektronentheorie in der Benzolchemie Erscheinungen erklären konnte, die mit der alten Theorie nicht zu erklären waren. Diese Erfolge mögen dazu anregen, weiterhin möglichst alle Erscheinungen auf diesem Gebiet im Licht der neuen Theorie zu betrachten. Weitere Erfolge werden nicht ausbleiben und Wege zu neuen vertiefteren Erkenntnissen weisen!

---

[1]) Ber. 48, 815 (1915). — [2]) Ber. 1915, S. 937 und Privatmitteilung.

Dem Naphthalin und Anthracen kämen nach Stark folgenden Formeln:

zu, bei denen man sieht, daß ihre Peripherie aus einem Ring von fortlaufenden C>—C-Bindungen besteht, während den benachbarten Sechsringen eine C—C-Bindung gemeinsam ist. Wegen dieser Eigenschaften ist der Zusammenhalt der C-Atome im Naphthalin und Anthracen nicht so groß als im Benzol. Es müssen auch die zur gemeinsamen C—C-Bindung verschieden gelegenen C>—C-Bindungen und die an ihnen sitzenden C—H-Bindungen voneinander verschieden sein.

Auch Pyridin, Pyrazin und Pyrimidin enthalten nach Stark zwei einfache Bindungen in folgender Art:

Hier ist die C>—C-Bindung durch den Eintritt des N-Atoms, dessen Valenzelektronen nicht dasselbe Feld wie die C-Elektronen besitzen, zwar gegen ihren Zustand im Benzolring geändert, aber noch haltbar.

Von besonderer Bedeutung für den Chemiker ist aber noch die Optik der Valenzfelder. In den Atomen und Molekülen chemischer Elemente schwingen die Valenzfelder um Gleichgewichtslagen. Diese Schwingungen sind elektromagnetischer Natur und von der Emission oder Absorption von Lichtwellen begleitet. Die Lichtwellen, welche von den Valenzfeldern chemischer Atome ausgesandt oder aufgenommen werden, haben die gleiche Frequenz

die Valenzfelder selbst. Aus der Ermittelung der Frequenz der Messung ihrer Intensität erfahren wir Eigenschaften der ...wingungen der Valenzfelder. Aus Frequenz und Intensität ...nen wir aber einen Schluß auf die Art oder Stärke der Bindung von Valenzelektronen in ihrer Gleichgewichtslage ziehen. Der Chemiker kann darum aus der Optik der Valenzfelder die Konstitution der Moleküle theoretisch voraussehen oder praktisch ermitteln.

Wir haben die Starksche Theorie hier nur in den Grundzügen mitteilen können. Auch sie kann als eine Wiederbelebung Berzeliusscher Ideen auf Grund der modernsten Forschungsresultate in der Atomistik gelten. Zweifellos bietet Starks Theorie der Exegese chemischer Einwirkungen ein viel weiteres Feld als die herrschende Theorie und man kann mit ihrer Hilfe viel tiefer in den Mechanismus der Atomverbindungen eindringen und viel feinere Unterschiede im chemischen Ausbau voraussehen als mit der Einzelkrafthypothese. Freilich bringen die Betrachtungen in ihrem Lichte auch erheblich größere Komplikationen mit sich und werden dadurch unübersichtlicher, und wir teilen Starks Befürchtung auf S. 94 seines Buches „Die Elektrizität im chemischen Atom", daß mancher Chemiker „vor dem Vorstellungsreichtum, welcher aus unserer Valenzhypothese quillt, erschrecken, ihn für Verwickeltheit halten und zögern wird, sich in die von uns beschriebene Vielgestaltigkeit chemischer Bindungen hineinzudenken." Jedenfalls ist die Starksche Theorie die umfassendste, die wir besitzen und hat direkten Anschluß an das Gebiet der Beziehungen zwischen Optik und Konstitution der Atome und Moleküle, das im Mittelpunkte des Interesses der Chemiker und Physiker steht und dem eine verheißungsvolle Zukunft blüht.

Der Valenzelektronentheorie meist analoge Resultate erhielt D. Vorländer[1]) auf Grund seiner Vorstellungen über die positive und negative Natur von Atomen und Radikalen. An Stelle der festeren und loseren Bindung in der Valenzelektronentheorie tritt bei ihm der gerade herrschende positiv-negative Gegensatz der Atome.

Wir haben früher gesehen, wie Vorländer[2]) aus einer Reihe von Reaktionen ableitete, daß die Nitro-, Sulfo-, Carboxylgruppe

---

[1]) Ber. 52, 263 u. besonders 274 ff. — [2]) Ber. 52, 263 (1919).

im Benzolkern als positive, die Amino- und Hydroxylgruppe als negative Gruppen fungieren und wie Benzolkohlenstoffatome positiven Gruppen gegenüber negativ und negativen Gruppen gegenüber positiv erscheinen. Man kann diesen positiv-negativen Gegensatz durch die Schreibweise:

$$\text{Bz-}\overset{-}{C}.\overset{+}{N}\overset{-}{O}_2;\quad \text{Bz-}\overset{-}{C}.\overset{+}{S}\overset{-}{O}_3\overset{+}{H};\quad \text{Bz-}\overset{-}{C}.\overset{+}{C}\overset{-}{O}_2\overset{+}{H}$$

$$\text{und Bz-}\overset{+}{C}\overset{-}{N}\overset{+}{H}_2;\quad \text{Bz-}\overset{+}{C}\overset{-}{O}\overset{+}{H};\quad \text{Bz-}\overset{+}{C}\overset{-}{C}\overset{+}{H}_3$$

zum Ausdruck bringen. Dabei wird angenommen, daß der Gegensatz zwischen Benzolkern und anhaftendem Radikal sich z. B. in folgender Weise auf die einzelnen Kohlenstoffatome des Benzolkerns überträgt:

$\overset{+-}{NO_2}$ und $\overset{-+}{NH_2}$

Damit das möglich ist, denkt Vorländer sich die an den ungesättigten Kohlenstoffatomen des Benzols sitzenden gebundenen und freien Ladungen abwechselnd positiv und negativ im Sinne der Formeln:

oder

Statt durch Kraftlinien veranschaulicht Vorländer vorhandene größere Gegensätze (größere Spannung) zwischen den Atomen durch längere Linien, z. B.:

I   II.

In der Nitrobenzolformel I ist das Benzol positiv substituiert, das substituierende Atom hat somit das gleiche Vorzeichen wie der Benzolwasserstoff. Es bleibt dadurch eine gewisse Analogie mit dem unsubstituierten Benzol erhalten und das mag der Grund dafür

sein, daß das Nitrobenzolmolekül relativ beständigen Charakter besitzt. Die engere Schreibweise der Atome mag das hier auch bildlich zum Ausdruck bringen. Im negativ substituierten Benzol II dagegen kehrt der Substituent das Vorzeichen des Ring-C-Atoms in ein dem Wasserstoff entgegengerichtetes um und dadurch ist eine mehr oder weniger erhöhte Reaktionsfähigkeit gegeben. Bildlich ist die leichtere Angreifbarkeit des Anilins hier durch den weiteren Abstand der Atome im Ring zum Ausdruck gebracht und bei besonders starken positiv-negativen Gegensätzen kann die starke Reaktionsfähigkeit durch eine Verzerrung des Ringes dargestellt werden.

Wird nun durch Nitrierung, Sulfierung, Halogenierung usw. ein Disubstitutionsprodukt gebildet, so kann offenbar der Wasserstoff des Benzolkerns am leichtesten als H_2O oder Halogenwasserstoff austreten, der im größten Gegensatz zu den Kern-Kohlenstoffatomen steht. Das ist in Formel I der an den negativen, in Stellung 3- oder 5- haftende: es muß m-Substitution stattfinden, in Formel II ist es der in 4- bzw. 2- oder 6- stehende: hier wird o, p-Substitution eintreten. Warum einige Substituenten im letzteren Falle die p-, andere die o-Stellung bevorzugen, das läßt sich nicht voraussagen. Möglicherweise spielen hier räumliche Verhältnisse, außermolekulare Gegensätze, Beziehungen der Agenzien untereinander eine Rolle.

Vorländer spricht darum die Substitutionsregel folgendermaßen aus: „Bei der Bildung der Benzol-Disubstitutionsprodukte durch Halogenierung und Nitrierung von Benzol-Monosubstitutionsprodukten wird der eintretende zweite Substituent durch vorhandene positive Elemente der Seitenkette $H_5C_6.\overset{+}{E}$ überwiegend nach der meta-Stellung, durch negative Elemente $H_5C_6.\overset{-}{E}$ überwiegend nach der para-ortho-Stellung gelenkt.“ Dabei wirken am Kohlenstoff des Benzolkerns:

positiv: SO_3H, NO_2, CHO, $CH{=}NO_2H$ (im Phenylnitromethan), COOH, CO_2Alk, $CONH_2$, CO.Alk, CO–COOH, ≡COH (Triphenylcarbinol), CN, CCl_3; $\overset{v}{N}H_3X$, $\overset{v}{N}H_2(Alkyl)X$, $\overset{v}{N}H(Alkyl)_2X$, $\overset{v}{N}H_2(Acyl)X$;

negativ: F, Cl, Br, J, OH, O-Alk, O-Acyl, $\overset{III}{N}H_2$, $\overset{III}{N}HAlkyl$, $NH(Alkyl)_2$, NH.Acyl, $\overset{III}{N}{=}\overset{III}{N}$; CH_3, $CH_2.Alkyl$, $CH(Alkyl)_2$, $C(CH_3)_3$; CH_2Cl, CH_2ONO_2, $CH_2.SO_3H$, $CH_2.NH_2$, $CH_2.CN$, $CH_2.COOH$, $CH_2.CH_2.COOH$, $CH{=}CH.COOH$, $CH{=}CH.NO_2$, $C{\equiv}C.COOH$, C_6H_5.

Stehen nun negative Reste, wie Halogen, Oxalkyl und Aminyl am stärker positiven Benzolkohlenstoff, so sind sie reaktionsfähig, können leichter herausgenommen und durch andere negative Reste ersetzt werden. So erklärt sich die Beweglichkeit von Halogen, Oxalkyl usw. Betrachten wir die Formeln der drei Nitro-Brom-Benzole:

so sehen wir in den o- und p-Verbindungen Brom und Kohlenstoff im positiv-negativen Gegensatz also reaktionsfähig in der m-Verbindung von gleichem Vorzeichen, also reaktionsträge analog dem H in Formel I. Dabei wirken die verschiedenartigen Gegensätze zusammen, verstärken sich oder schwächen sich ab. Analog müssen wir das 1, 2, 4, 6-Tetrachlor-3, 5-dinitrobenzol:

betrachten und verstehen jetzt, warum nur die 2, 4, 6-Chloratome reaktionsfähig (z. B. durch NHC_6H_5, OC_2H_5 ersetzbar) sind, nicht aber das in 1.

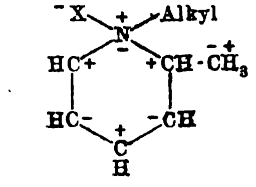
Auch die Bildung von Trisubstitutionsprodukten des Benzols aus Disubstitutionsprodukten wird durch Vorländers Theorie im Sinne der von Holleman gesammelten Erfahrungen richtig interpretiert, doch muß hier auf Vorländers Originalarbeit verwiesen werden[1].

Kurz sei noch auf die Verhältnisse beim Pyridin hingewiesen. Es zeigt ja in seinem Verhalten Ähnlichkeit mit dem monosubstituierten Benzol, und wenn der dreiwertige ungesättigte Stickstoff gegen Kohlenstoff negativ ist, so kommt dem Pyridin im Sinne von Vorländers Theorie die Formel:

[1] Ber. 52, 279 (1919); vgl. auch J. Meisenheimer, Ber. 58, 361 (1920).

zu. An Stelle des positiven Substituenten hat der Stickstoff im Pyridin wahrscheinlich eine nach außen wirkende negative Ladung (—), die bei der Einwirkung von Säuren und Halogenalkylen durch den Wasserstoff der Säure oder durch das Alkyl aufgenommen wird. Dadurch wird der Stickstoff nach außen positiv in bezug auf das Anion.

Wie der Wasserstoff im α-Methyl der N-Alkyl-picoliniumsalze aufgelockert und damit reaktionsfähig werden kann, zeigt die folgende Formel:



Auf die kinetischen Betrachtungen von A. von Weinberg, Ber. **52**, 928 u. 1501 (1919), kann nur verwiesen werden.

Kuppelung von Diazoverbindungen.

Einige wichtige Erfahrungen hat man in neuerer Zeit über den Mechanismus der Kuppelung von Diazoverbindungen speziell mit Enolderivaten gemacht. Im Laufe der Untersuchungen über diesen Gegenstand waren verschiedene Ansichten über diese Reaktion geäußert worden. Manche Chemiker gaben der Überzeugung Ausdruck, daß die Diazoverbindung auf die Enolform einwirke, andere meinten, daß Reaktion erst erfolge, wenn diese sich in die Ketoform umgelagert habe. Im letzteren Falle war der Prozeß folgendermaßen zu formulieren:

1.
$$\begin{array}{l}-C{=}O \\ \;| \\ -\underset{H}{C}\,\boxed{H+HO}N_2R\end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{l}-C{=}O \\ \;| \\ -\underset{H}{C}.N{=}NR.\end{array}$$

Im Falle, daß das Enol selbst reagiert, waren mehrere Möglichkeiten ins Auge zu fassen, nämlich:

2. Es wird das an C gebundene Wasserstoffatom der Enolgruppe direkt substituiert:

$$\begin{array}{l}-C.OH \\ \;\| \\ -C.\boxed{H+HO}.N_2R\end{array} \longrightarrow H_2O + \begin{array}{l}-C{-}OH \\ \;\| \\ -C{-}N{=}N.R.\end{array}$$

3. Es reagiert primär das Wasserstoffatom des Hydroxyls der Enolgruppe, wobei eine diazoätherartige Verbindung sich bildet, die sich sekundär zu einem wahren Azokörper umlagert:

$$\begin{matrix} \text{-C-O}\boxed{\text{H+HO}}\text{N}_2\text{R} \\ \| \\ \text{-CH} \end{matrix} \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} \text{-C-ON}_2\text{R} \\ \| \\ \text{-CH} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \text{-COH} \\ \| \\ \text{-C.N=NR.} \end{matrix}$$

4. Die Diazoverbindung addiert sich zuerst an die Doppelbindung, wobei dann Abspaltung von Wasser erfolgt:

$$\begin{matrix} \text{-C-OH} \\ \| \\ \text{-CH} \end{matrix} + \begin{matrix} \text{HO} \\ | \\ \text{N}_2\text{R} \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} \text{-C}\begin{matrix}\text{OH} \\ \boxed{\text{OH}}\end{matrix} \\ | \\ \text{-C}\begin{matrix}\boxed{\text{H}} \\ \text{N=NR}\end{matrix} \end{matrix} \longrightarrow H_2O + \begin{matrix} \text{-C-OH} \\ \| \\ \text{-C-N=NR.} \end{matrix}$$

Um eine Entscheidung zwischen diesen Möglichkeiten zu treffen, ließ O. Dimroth[1]) Diazoverbindungen auf Keto-Enol-Desmotrope, wie Acetyl-dibenzoylmethan, Tribenzoylmethan, Mesityloxydoxalester, α- und β-Diacetbernsteinsäureester u. a. einwirken. Dabei ergab es sich, daß stets nur die Enolform, nie die Ketoform mit der Diazoverbindung reagiert. Damit konnte Fall 1 nicht mehr in Betracht kommen. Auch Fall 2 konnte ausgeschlossen werden, weil Verbindungen der Formel R.Ċ=Ċ.OH, bei denen also das an C gebundene H-Atom der Enolgruppe ersetzt war, ebenso rasch kuppelten wie solche der Formel H.Ċ=Ċ.OH. Damit traten die Fälle 3 und 4 in engere Wahl. Nun fand Dimroth, daß die Enolform des Tribenzoylmethans mit Diazoverbindungen zunächst ein gelbes Kuppelungsprodukt gibt, das sich beim Erhitzen erst in einen roten, dann in einen farblosen Körper verwandelt. Der gelbe Körper zersetzte sich wie eine echte Diazoverbindung unter Stickstoffentwickelung, als er mit Alkohol gekocht wurde. Ferner vermochte er selbst wieder mit β-Naphthol unter Abspaltung von Tribenzoylmethan zu kuppeln und gab bei der Reduktion neben Tribenzoylmethan Phenylhydrazin. Kurz, er verhielt sich nicht wie eine Azo-, sondern wie eine Diazoverbindung. Damit war der Fall 4 ausgeschlossen und der gelbe Körper konnte als die diazoätherartige Verbindung der Formulierung 3 angesehen werden. Da sie sich beim Erhitzen in ein rotes Isomeres umlagern ließ, so war auch die zweite Phase der Formulierung 3 realisiert. Wie war aber die farblose Ver-

[1]) Siehe Ber. 40, 2404, 4460 (1907); 41, 4012 (1908).

bindung zu erklären, die aus dem roten Azokörper beim längeren Erhitzen sich bildete und diesem isomer war? Dimroth erkannte sie als Benzoylphenylhydrazon des Diphenyltriketons von der Formel

$$(C_6H_5CO)_2CN.N\begin{cases}C_6H_5\\COC_6H_5\end{cases}$$

und erklärte den Gesamtmechanismus der Einwirkung von Diazobenzol auf Tribenzoylmethan folgendermaßen:

$$C_6H_5-C(-O\boxed{H+HO}N_2C_6H_5)=C(COC_6H_5)_2 \longrightarrow H_2O + C_6H_5-C(-O.N_2C_6H_5)=C(COC_6H_5)_2$$

gelber Diazoäther

$$\longrightarrow C_6H_5-C(=O)-C(.N=N.C_6H_5)(COC_6H_5)_2 \longrightarrow C_6H_5-CO-C(COC_6H_5)=N-N(C_6H_5)(COC_6H_5)$$

roter Azokörper — farbloses Hydrazon.

Analog konnten Dimroth und M. Hartmann bei der Kuppelung von Diazoverbindungen mit Phenolen diazoätherartige Zwischenprodukte isolieren, die sich durch Erhitzen zu wirklichen Azofarbstoffen umlagern lassen. Die Einwirkung von p-Brombenzoldiazoniumchlorid auf p-Nitrophenol verlief z. B. folgendermaßen:

$$(p\text{-})Br.C_6H_4.N_2Cl + HOC_6H_4NO_2(p\text{-})$$

$$\longrightarrow HCl + Br-C_6H_4-N_2.O-C_6H_4-NO_2 \longrightarrow Br-C_6H_4-N=N-C_6H_3(OH)(NO_2)$$

labiler Diazoäther (p-Br-Benzol-O-Azo-p-Nitrophenol) — p-Brombenzol-C-Azo-p-Nitrophenol.

Durch diese sehr verdienstvollen Arbeiten von O. Dimroth und seinen Schülern wurden die Möglichkeiten der Kuppelung stark eingeschränkt, und seine Interpretation sprach um so mehr an, als sie die Einwirkung der Diazoverbindungen auf Phenole in

vollkommene Analogie mit der Einwirkung von Diazoverbindungen auf Amine brachte.

Nun hatte Kurt Hans Meyer[1]) in einer Reihe von Arbeiten über Keto-Enol-Tautomerie bewiesen, daß die Enolgruppe zu den reaktionsfähigsten Komplexen der organischen Chemie gehört. Wo sie an Stelle des Wasserstoffs eines doppelt gebundenen Kohlenstoffatoms trat, erhöhte sie die Reaktionsfähigkeit der doppelten Bindung außerordentlich. Von Verbindungen z. B. der allgemeinen Formeln:

```
  H H              OH H
                   |  |
R.C=C.R'   und   RC===C-R'
```

vermögen die des zweiten Typus viel leichter Brom zu addieren, mit salpetriger Säure, Aldehyden u. a. zu reagieren usw. als die des ersten. Das konnte vor allem an dem reaktionsfähigen Enolwasserstoffatom liegen und mußte verschwinden, wenn dies durch Alkyl ersetzt wurde. Als nun Kurt Hans Meyer und S. Lenhardt Enoläther der allgemeinen Formel:

```
   OAlk   H
   |      |
R.C=======C-R'
```

auf ihr Additionsvermögen prüften, fanden sie, daß diese ebenso reaktionsfähig sind wie die freien Enole. Sie stellten weiterhin fest, daß weder Ionisationsfähigkeit oder Negativität die Reaktionsfähigkeit bedingen könne, sondern daß lediglich der Eintritt einer OH oder OR in eine Doppelbindung die Wandlung hervorruft, „und zwar ist der eigentlich reagierende Teil die Doppelbindung selbst, deren Additionsfähigkeit in bestimmter Richtung durch die Gruppe OR enorm gesteigert wird". Eine solche Doppelbindung nannte K. H. Meyer eine „aktive Doppelbindung"[2]).

Bei diesen Untersuchungen machte nun Kurt Hans Meyer die auffallende Entdeckung[3]), daß Diazoverbindungen ebenso leicht wie mit Phenolen auch mit Phenolalkyläthern kuppeln, ohne daß Alkyl aus diesen Äthern abgespalten wurde. In einer ganzen Reihe von Fällen gelang es, solche wohlcharakterisierte Kuppelungsprodukte zu fassen, und auch von anderer Seite[4]) wurde der Befund bestätigt, so daß dieser Reaktion allgemeine Bedeutung

---

[1]) Liebigs Ann. **380**, 212 (1911); Ber. **44**, 2718 (1911); **45**, 2843 (1912); Liebigs Ann. **398**, 49 (1913); Ber. **47**, 1741 (1914). — [2]) Liebigs Ann. **398**, 71 und 80 (1913). — [3]) Ebenda, S. 74 und Ber. **47**, 1741 (1914). — [4]) K. v. Auwers und F. Michaelis, Ber. **47**, 1275 (1914); s. auch Ber. **48**, 1716 (1915).

zukommt. Diese Entdeckung schloß nun in den besagten Fällen den Mechanismus der Bildung von Azofarbstoffen über erst entstehende Diazoäther aus, denn solche Diazoäther konnten sich nicht bilden, wenn die Äthylgruppen der Phenoläther bei der Kuppelung unverändert blieben. In diesen Fällen kommt nach den Untersuchungen von Kurt Hans Meyer die Kuppelung durch eine Addition der Diazokomponente an eine durch eine Oxalkylgruppe aktiv gewordene Doppel- bzw. konjugierte Doppelbindung zustande, z. B. beim α-Naphtholmethyläther in folgender Weise:

OCH_3 … O … $N{=}NC_6H_5$ → H_3CO, OH, H, $N{=}N.C_6H_5$ → OCH_3, $N{=}N.C_6H_5$ + H_2O.

Der Prozeß der Kuppelung ist also ganz analog dem Prozeß der Bromierung, z. B. des Anisols, den K. H. Meyer folgendermaßen wiedergibt:

OCH_3 … Br … Br → H_3CO, Br, Br, H → OCH_3, Br + HBr.

Unter gewissen Umständen kann das Additionsprodukt der Diazoverbindung an den Phenoläther statt Wasser auch Methylalkohol oder beides abspalten, wodurch eine Oxyazoverbindung oder ein Gemisch von dieser mit Oxyazoäther entsteht:

H_3CO, OH, H, N=NR —($-H_2O$)→ OCH_3, N=NR

—($-CH_3OH$)→ O, N.NHR

Da nun aber Oxyazoverbindungen auch über Diazoäther entstehen, so gibt es nicht eine, sondern verschiedene Möglichkeiten der Kuppelung, und Kurt Hans Meyer sagt, l. c., zusammenfassend darüber: „In der Regel besteht die Kuppelungsreaktion wohl in einer Addition an die Doppelbindung; beim Vorhandensein freier Hydroxyl- oder Aminogruppen können auch letztere durch Austausch reagieren, so daß dann Sauerstoffäther bzw. Diazoaminoverbindungen entstehen."

Nun beobachtete P. Karrer[1]), daß bei der Kuppelung von Diazoniumsalzen mit tertiären Aminen wie N-Diisoamylamin stets eine Alkyl-, z. B. Amylgruppe abgespalten wird. Er schließt daraus, daß bei der Kuppelung mit einem tertiären Amin ein Zwischenprodukt entsteht, und gibt folgendes Bild vom Verlauf der Diazokuppelung: Wenn ein Diazoniumsalz mit einem primären sekundären, tertiären Amin oder auch mit einem Phenol oder Phenoläther kuppelt, so addiert sich das Diazoniumsalz zuerst an den Stickstoff oder Sauerstoff unter Bildung von ammonium- oder oxoniumartigen Zwischenkörpern. Dann erst tritt Umlagerung zur Azoverbindung ein. Ist der Stickstoff oder Sauerstoff schon zu schwer belastet, besitzt er nicht mehr genügende Restaffinität, so spaltet sich eine Alkylgruppe ab, z. B.:

$$C_6H_5\text{—}N(R)_2 + XN_2Aryl \longrightarrow C_6H_5\text{—}N(R)_2(N_2Ar)X$$

$$\longrightarrow Ar.N{=}N\text{—}C_6H_4\text{—}N(R)_2.$$

Um Anhaltspunkte über etwaige Zwischenprodukte — soweit sie sich nicht isolieren lassen — zu erhalten, müßte man kinetische Untersuchungen anstellen, etwa nach dem Muster der schönen Arbeiten von A. Skrabal[2]). Vorarbeiten hierzu hat O. Dimroth[3]) mit H. Leichthin und O. Friedemann gemacht. Sie fanden dabei Unterschiede in der Kuppelungsgeschwindigkeit von Diazoverbindungen mit substituierten Phenolen zu Diazoäthern[4]). Solche schwach saure Phenole, die durch Besetzung der o- und p-Stellung an der Bildung von wirklichen (also C-) Azokörpern gehindert sind, bilden mit großer Reaktionsgeschwindig-

---

[1]) Ber. 48, 1398 (1915); 50, 1479 (1917). — [2]) Monatshefte 37, 137 (1916); 38, 29 u. ff. — [3]) Ber. 50, 1534 (1917). — [4]) S. auch K. v. Auwers und E. Borsche, Ber. 48, 1716 (1915).

keit Diazoäther. Da liegt der Analogieschluß nahe, daß bei freier o- und p-Stellung zuerst die gleiche Reaktion erfolgt, worauf dann durch Umlagerung wirkliche C-Azokörper entstehen. Diese Forscher konnten also die Ansicht von Karrer bestätigen.

Wenn Kurt Hans Meyers Auffassung der Kuppelung als einer Addition der Diazokomponente an die Doppelbindung richtig war, so mußte man Fälle erwarten können, wo Körper mit reaktionsfähigen Doppelbindungen ohne Amino-Hydroxyl- oder Oxalkylgruppen Diazokomponenten addieren.

In der Tat machte Kurt Hans Meyer[1]) die überraschende Entdeckung, daß Kohlenwasserstoffe wie Butadien (Erythren) $CH_2{=}CH.CH{=}CH_2$, α-Methylbutadien (Piperylen) $H_3C.CH{=}CH.CH{=}CH_2$ und besonders β,γ-Dimethylbutadien $H_2C{=}C(CH_3).C(CH_3){=}CH_2$ in Eisessig oder Alkohol leicht mit Nitrobenzoldiazoniumhydraten, ja zum Teil auch in wässeriger Lösung des Diazochlorids zu wirklichen Azokörpern zu kuppeln vermögen. Die Eigenschaften dieser Azokörper entsprechen z. B. nach genauer Untersuchung der Formel:

$$O_2N.C_6H_4.N{=}N{-}CH{=}\underset{}{\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}}{-}{-}{-}\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}{=}CH_2.$$

Er gleicht den aromatischen Azokörpern äußerlich und im chemischen Verhalten sehr. Da das unsubstitutierte Butadien $H_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ mit diazotiertem Dinitranilin leicht den Azokörper:

$$(O_2N)_2C_6H_3.N{=}N.CH{=}CH{-}CH{=}CH_2$$

gibt, so ist es ausgeschlossen, daß eine Methylgruppe, die durch die Nachbarschaft der Doppelbindung reaktionsfähig wurde, den primären Angriffspunkt der Diazoverbindung bilden muß. Kurt Hans Meyer erklärt die Reaktion im Sinne seiner Theorie durch primäre Addition und sekundäre Abspaltung nach folgendem Schema:

$$\begin{array}{l}H_3C_2.CH\cdots\\ \quad\| \\ \quad CH_2\cdots\end{array} + \begin{array}{l}HO\\ \,| \\ N{=}N.R\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}\begin{array}{l}H_3C_2CHOH\\ \qquad | \\ \qquad CH_2.N{=}N.R\end{array}\\ \text{I}\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}\begin{array}{l}H_3C_2.CH\\ \qquad \| \\ \qquad CH.N{=}N.R.\end{array}\\ \text{II}\end{array}$$

Ein Zwischenprodukt entsprechend Formel I konnte noch nicht isoliert werden.

---

[1]) Ber. 52, 1468 (1919).

So wünschenswert es wäre, die Kuppelungsreaktion von einem einheitlichen Standpunkte aus zu erklären, so läßt sie sich nach Kurt Hans Meyer zurzeit noch nicht so darstellen. Nach ihm gibt es zwei Arten von Kuppelungsreaktionen: 1. Kuppelung durch Vermittelung von Sauerstoff und Stickstoff unter Bildung von Zwischenkörpern vom Typus des Diazoaminobenzols. 2. Kuppelung durch alleinige Vermittelung von Doppelbindungen. Welche Art der Kuppelung eintritt, muß das Experiment entscheiden.

Die Kuppelungen von Karrer erklärt Kurt Hans Meyer vom Standpunkte seiner Theorie aus, durch primäre Addition der Diazoverbindungen an aktive Doppelbindungen in folgender Weise:

R R, N, I + HO, N=N . R → R R, N, OH, II, H N=NR

Spaltung in R . OH → N . R, H N=N . R . Umlagerung in → NHR, N=NR

+

oder → NR_2, N=N . R.

m-Chinoide.

In den letzten Jahren ist auch die Frage nach der Existenzmöglichkeit m-chinoider Benzolderivate wieder diskutiert worden. O. Stark[1]) hatte Tetraphenyl-m-xylylendichlorid mit Metallen reduziert und dabei einen Kohlenwasserstoff erhalten, dem er m-chinoide Konstitution zuerteilt, nämlich:

C_6H_5, C, C_6H_5; C; C_6H_5 C_6H_5

---

[1]) Ber. 46, 659, 2252, 2542 (1913); 47, 125 (1914).

W. Schlenk zeigte aber in Gemeinschaft mit M. Brauns[1]), daß dieser Kohlenwasserstoff die Reaktionen von Triphenylmethylverbindungen zeigt und daß ihm deshalb die Formel:

$$\text{(Benzolring)}-C\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix},\quad \text{Ring}-C(C_6H_5)_2 \text{ (in m-Stellung)}$$

zugeteilt werden muß.

Die Existenzmöglichkeit m-chinoider Körper ist also nach wie vor noch nicht erwiesen[2]).

X.

Tautomerie (Gleichgewichtsisomerie[3]) und Desmotropie.

Im Laufe der Entwickelung der Strukturchemie hatte es sich als Regel ergeben, daß jeder reinen organischen Verbindung eine ganz bestimmte Anordnung der Atome entspricht. Diese Gruppierung konnte nur durch eine Strukturformel ausgedrückt werden, vorausgesetzt, daß keine Stereoisomerie möglich war. Einem reinen Körper entsprach somit im allgemeinen eine einzige Konstitutionsformel, und diese Formel mußte sämtlichen Reaktionen des Körpers Rechnung tragen. Zu Anfang der achtziger Jahre lernte man indessen vereinzelte Ausnahmen von dieser Regel kennen.

A. v. Baeyer und Oekonomides[4]) fanden 1882, daß das Isatin, $C_8H_5O_2N$, beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein Acetylderivat lieferte, in dem die Acetylgruppe am Stickstoff sitzt. Sowohl Spaltung als auch Synthese machten es unzweifelhaft, daß das Acetylisatin die Formel:

$$C_6H_4\begin{matrix}CO\\ \diagup\;\diagdown\\ \diagdown\;\diagup\\ N\end{matrix}CO \qquad N-COCH_3$$

---

[1]) Ber. 48, 661, 716 (1915). — [2]) Vgl. auch E. Bamberger, Ber. 48, 1354 (1915). — [3]) Siehe Schaum, Liebigs Ann. 300, 205 (1898). — [4]) Ber. 15, 2093 (1882); 16, 2193 (1883).

besitzt. Dem Isatin hätte danach die Formel:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{C_6H_4}\langle\rangle\mathrm{CO} \\ \mathrm{NH} \end{array}$$

zukommen müssen.

Nun lieferte aber das Silbersalz des Isatins mit Jodmethyl einen Methyläther, dem ebenso unzweifelhaft die Formel:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{C_6H_4}\langle\rangle\mathrm{C.OCH_3} \\ \mathrm{N} \end{array}$$

zukam. Danach hätte das Isatin die Formel:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{C_6H_4}\langle\rangle\mathrm{C.OH}\text{[1]}. \\ \mathrm{N} \end{array}$$

Nach allen bisherigen Erfahrungen war zu erwarten, daß den zwei Formeln:

$$\begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{C_6H_4}\langle\rangle\mathrm{CO} \\ \mathrm{NH} \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} \mathrm{CO} \\ \mathrm{C_6H_4}\langle\rangle\mathrm{C.OH} \\ \mathrm{N} \end{array}$$

Amidoanhydrid (Lactam) — Imidoanhydrid (Lactim)

zwei verschiedene chemische Individuen entsprechen müssen, die man aus obigen Derivaten durch Ersatz von Acetyl einerseits und Methyl andererseits durch Wasserstoff erhalten mußte. Als man diesen Ersatz vornahm, resultierte indessen *ein und dasselbe* chemische Individuum, nämlich Isatin. *Damit war erwiesen, daß ein und derselbe Körper* (das Isatin) *nach zwei untereinander verschiedenen, aber isomeren Formeln* (Lactam- und Lactimformel) *Derivate zu bilden vermag,* daß ein Körper somit eine Doppelnatur besitzen kann.

Weiter fanden *Baeyer* und seine Schüler, daß diese Eigenschaft des Isatins *durch das eine außerhalb des Benzolkernes befindliche Wasserstoffatom verursacht werde.* Sobald dies Wasserstoffatom durch andere Substituenten ersetzt wurde, *blieb die Erscheinung aus.*

---

[1]) Neuerdings hat G. *Heller* ein weiteres Isomeres des Isatins entdeckt. Siehe Ber. **49**, 2757 (1916); **50**, 511 (1917).

Auf Grund seiner Versuche kam Baeyer zu der Überzeugung, daß dem Isatin die Lactimformel:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ \\ N\end{matrix}\rangle COH$$

zukomme, und er nahm an, daß es sich bei gewissen Reaktionen in die isomere Lactamform:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ \\ NH\end{matrix}\rangle CO$$

umwandle und dann nach dieser Derivate bilde. Diese isomere, nicht isolierbare, also unbeständige Form nannte Baeyer Pseudoform.

Ähnliche Beobachtungen machten Baeyer und Comstock[1]) beim Oxindol, von Pechmann bei der Oxynikotinsäure[2]), A. Hantzsch beim Methylpseudolutidostyril[3]), Knorr und Antrik beim γ-Oxychinaldin[4]), P. Friedländer und Weinberg beim Carbostyril[5]). Im ganzen hielt man sich zunächst an Baeyers Nomenklaturvorschlag und nannte Pseudoformen die Grundkörper jener abnormalen Derivate, wie Acetylisatin usw. Dabei war man der Ansicht, daß die Pseudoformen für einen Augenblick entstehen, wenn man sie aus ihren Derivaten erzeugt, daß sie sich aber sofort in die normale Form umlagern:

$$C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ \\ N-COCH_3\end{matrix}\rangle CO \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ \\ NH\end{matrix}\rangle CO \longrightarrow C_6H_4\langle\begin{matrix}CO\\ \\ N\end{matrix}\rangle C-OH$$

Acetyl-pseudoisatin — Pseudoisatin (nicht isolierbar, sondern sofort sich umlagernd zu:) — Isatin

Methyl-pseudocarbostyril ($N-CH_3$, $=O$) — Pseudocarbostyril ($N-H$, $=O$) — nicht isolierbar, sondern sofort sich umlagernd zu: $\longrightarrow$ — Carbostyril (N, $-OH$) usw.

---

1) Ber. 16, 1704, 2188 (1883). — 2) Ber. 17, 317, 2387 (1884). — 3) Ber. 17, 1026, 2903 (1884). — 4) Ber. 17, 2873 (1884). — 5) Ber. 18, 1528 (1885).

Eine von dieser verschiedene Ansicht entwickelte alsbald Conrad Laar[1]).

Während Baeyer angenommen hatte, daß z. B. dem Isatin nur eine der beiden in Betracht kommenden Konstitutionsformeln zukommen kann, stellt Laar die Hypothese auf, daß für eine und dieselbe Verbindung mehrere Strukturformeln gelten können. Alle besprochenen Erscheinungen beruhen darauf, daß ein Wasserstoffatom fortwährend seinen Platz wechselt, wobei bei den anderen Atomen ein Bindungswechsel verknüpft ist.

Bekanntlich nimmt man in der kinetischen Gastheorie an, daß nicht nur die Moleküle als solche, sondern daß auch die Atome in den Molekülen Bewegungen ausführen. Da im Lichte jener Anschauungen das Wasserstoffatom die relativ größte mittlere Geschwindigkeit hat, so muß es sich im allgemeinen auch am lebhaftesten bewegen können. „Zu eigentlichen Schwingungen wird es allerdings vielleicht nur bei den Gasmolekülen kommen, während in anderen Aggregatzuständen infolge unausgesetzten Zusammentreffens mit anderen Molekülen eine ziemlich unregelmäßige Hin- und Herverschiebung resultieren wird[2]).“ Nun kann man sich vorstellen, daß in gewissen Fällen diese Hin- und Herverschiebung eine regelmäßige, gewissermaßen pendelartige wird, so daß das Molekül sich zwischen zwei Atomgruppierungen periodisch hin und her bewegt. Diese zwei Atomgruppierungen würden gewissermaßen die entgegengesetzten Grenzzustände intramolekularer Atombewegung darstellen.

Beim Isatin z. B. würden diese Grenzzustände dargestellt werden durch unsere bekannten Formeln:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ NH\end{matrix}\right\rangle CO \rightleftarrows C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle COH,$$

und man kann danach dem Isatin jede dieser beiden Formeln oder auch die folgende zuschreiben:

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix}CO\\ N\end{matrix}\right\rangle\begin{matrix}CO\\ H\end{matrix}$$

[1]) Ber. **18**, 648 (1885); **19**, 730 (1885). Vgl. auch Kekulés Oszillationshypothese beim Benzol, Liebigs Ann. **162**, 77 (1872); ferner Butlerow, ebenda **189**, 77 (1876); Erlenmeyer, Ber. **13**, 309 (1880); **14**, 320 (1881); Knorr, Liebigs Ann. **279**, 212 (1894). — [2]) Ber. **19**, 732 (1886).

Die Konstitution eines Körpers mit solcher Atombewegung müßte eine fortwährend zwischen zwei Extremen wechselnde sein und die Verbindung könnte je nach den Reaktionsbedingungen sowohl nach der einen wie nach der anderen Formel Derivate bilden.

Solche Formeln bezeichnen also nach C. Laar nicht isomere, sondern identische Körper, und um die Eigenart solcher zwischen mehreren Konstitutionsformeln hin und her schwingender Bewegungszustände von anderen hervorzuheben, bezeichnet C. Laar sie mit dem Worte Tautomerie[1]).

Laar sammelte die Fälle, wo Tautomerie stattfindet und ordnete sie systematisch nach den Typen der sogenannten Dyaden und Triaden. Es zeigte sich, daß besonders Verbindungen mit den Atomgruppierungen:

```
-C=O           -C-OH           -C=O           -C-OH
 |      bzw.    ||      und     |      bzw.    ||
-NH            -N              =CH            =C
```

die Erscheinung der Tautomerie häufig zeigen.

Seitdem hat sich das Wort Tautomerie in der organischen Chemie eingebürgert und wird noch heute auf die Erscheinung angewendet, daß eine und dieselbe chemische Verbindung im Sinne mehrerer Formeln Derivate bildet. Freilich war die Mehrzahl der Chemiker nicht einverstanden mit Laars Annahme, daß tautomere Substanzen sich dauernd in einem schwingungsartigen Umwandlungsprozeß befinden und überhaupt keine eindeutige Konstitution besitzen sollten. Vielmehr bildete sich im Anschluß an Baeyers Auffassung die Ansicht weiter, daß bei solchen Verbindungen eine eindeutige, ganz bestimmte Konstitution vorliegt. Bei gewissen Reaktionen geht aber die dieser Konstitution entsprechende Atomgruppierung durch einen Bindungswechsel, der durch eine Platzverschiebung eines Wasserstoffatoms verursacht ist, in eine isomere Atomgruppierung über. Um diese Auffassung auch durch ein passendes Wort von der Laars zu unterscheiden, schlug P. Jacobson[2]) vor, solche Erscheinungen mit dem Worte Desmotropie[3]) zu bezeichnen[4]).

A. Hantzsch und F. Hermann[5]) hielten es dann für zweckmäßig, beide Wörter beizubehalten. Mit dem Worte Tautomerie

[1]) Von ταὐτό dasselbe und μέρος Teil. — [2]) Ber. **20**, 1732 (1887); **21**, 2628 (1888). — [3]) Abgeleitet von δεσμός = Band, Bindung und τρέπειν = verändern. — [4]) A. Michael nennt Merotropie die Erscheinung, daß ein Körper von bestimmter Konstitutionsformel Derivate nach einer isomeren Konstitutionsformel bildet. Siehe Ann. **363**, 20 (1908). — [5]) Ber. **20**, 2802 (1887).

solle man die Erscheinung bezeichnen, daß eine chemische Verbindung bei gewissen Reaktionen jene Doppelnatur zeigt. Sei aber wirklich Bindungswechsel eingetreten, so wäre die Tautomerie in Desmotropie übergegangen. Danach verhalten sich die Konstitutionsformeln, die verschiedenen desmotropen Zuständen entsprechen, zueinander wie die Formeln isomerer Körper. Im Gegensatz zur Isomerie ist es aber das charakteristische Merkmal der Desmotropie, daß unter bestimmten physikalischen Bedingungen nur ein einziger der desmotropen Zustände, wenigstens für den festen Aggregatzustand, stabil erscheint. Der andere desmotrope Zustand soll dann unter veränderten physikalischen Bedingungen existenzfähig sein.

Da gelang es im Jahre 1896 der vollendeten Experimentierkunst von L. Claisen [1]), W. Wislicenus [2]) u. a., bei einer Anzahl von Körpern, die nach desmotropen Formeln reagieren, je zwei Isomere zu isolieren, die sich durch die Atomgruppierungen:

$$\begin{matrix} -C{=}O \\ | \\ {=}CH \end{matrix} \qquad \begin{matrix} -C{-}OH \\ \| \\ {=}C \end{matrix}$$

unterscheiden und die unter gewöhnlichen Bedingungen nebeneinander zu existieren vermögen. In der Tat zeigte es sich, daß solche Verbindungen sich oft leicht gegenseitig ineinander umzuwandeln vermögen. Einige Beispiele mögen das erläutern.

Durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Natriumsalz des Benzoylacetons hatte Claisen einen Körper erhalten, dem nach seinem chemischen Verhalten die Formel:

$$\begin{matrix} & OH \\ & | \\ C \!\!\!\! & \overset{\diagup\!\!\diagup}{} C{-}CH_3 \\ & \diagdown (COC_6H_5)_2 \end{matrix}$$

zukam. Diese Verbindung schmolz bei 101 bis 102°, zersetzte Alkalicarbonate in der Kälte und gab in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid eine Rotfärbung. Als dieser stark saure Körper vom Schmelzpunkt 101 bis 102° nun auf 80 bis 90° erhitzt oder aus heißem, verdünntem Alkohol umkristallisiert wurde, ging er in einen anderen vom Schmelzpunkt 107 bis 110° über. Dieser Körper hatte dieselbe chemische Zusammensetzung und Molekulargröße wie das Ausgangsmaterial, zeigte aber veränderte

[1]) Liebigs Ann. 291, 25 (1896). — [2]) Ebenda, S. 147 ff.

chemische Eigenschaften, die mit der Formel: $HC\begin{cases}COCH_3\\(COC_6H_5)_2\end{cases}$ im Einklang standen. Während der Körper vom Schmelzpunkt 101 bis 102° eine starke Säure war, die sich schon in der Kälte in Alkalicarbonat löste, erwies sich das beim Erwärmen entstandene Isomere vom Schmelzpunkt 107 bis 110° als eine neutrale Verbindung, die zunächst nicht mit Alkalicarbonat, ja nicht einmal mit kaustischem Kali reagierte. Bei längerer Berührung mit Alkalien ging dieser Körper freilich in Lösung, aber als diese Lösung wieder angesäuert wurde, schied sich nicht mehr der neutrale Körper vom Schmelzpunkt 107 bis 110° ab, sondern der isomere, saure vom Schmelzpunkt 101 bis 102°. Durch diese Reaktionen: Erhitzen oder Umkristallisieren aus heißem Alkohol einerseits und Lösen in Alkali und Wiederausfällen mit Säure andererseits, kann man die beiden Isomeren beliebig oft gegenseitig ineinander überführen.

Damit war gezeigt, daß Körper mit desmotropen Formeln:

$$C\begin{cases}=C(OH)-CH_3\\(COC_6H_5)_2\end{cases} \quad \text{und} \quad HC\begin{cases}-C(=O)-CH_3\\(COC_6H_5)_2\end{cases}$$

hergestellt werden können, daß sie unter gewöhnlichen Umständen ganz gut nebeneinander existenzfähig sind, sich aber leicht gegenseitig ineinander verwandeln lassen.

Noch in mehreren Fällen gelang es Claisen, bei ähnlich konstituierten Verbindungen analoge, leicht ineinander verwandelbare Isomerie darzustellen und es ergaben sich dabei ganz typische Unterschiede im Verhalten dieser Körper. Die Verbindungen, welche eine Hydroxylgruppe enthalten, nannte er Enolformen, die anderen Ketoformen. Allgemein gilt dann folgendes:

$C\begin{cases}=C(OH)-R\\(COR)_2\end{cases}$	$HC\begin{cases}COR\\COR\\COR\end{cases}$
Enolform (α-Form)	Ketoform (β-Form)
stark sauer, in Alkalicarbonaten unter Aufbrausen löslich.	neutral, in Alkalicarbonaten unlöslich und erst bei längerer Berührung mit kalten Alkalien unter Übergang in die Enolform löslich. Rasch erfolgt dieser Übergang in die Enolform beim Erwärmen mit Alkalien oder beim Behandeln mit Natriumalkoholat.
Gibt mit Eisenchlorid Färbungen. Kuppelt direkt mit Diazobenzol[1]).	Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung. Kuppelt nicht mit Diazobenzol.

[1]) Vgl. Dimroth und M. Hartmann, Ber. 41, 4012 (1908).

Nun erwiesen sich freilich die verschieden substituierten Verbindungen obiger Formeln von ganz verschiedener Beständigkeit, je nachdem R Phenyl oder Methyl bedeutete. Bei den Verbindungen:

$$C \begin{cases} C(OH)-CH_3 \\ (COC_6H_5)_2 \end{cases} \quad \text{und} \quad HC \begin{cases} COCH_3 \\ (COC_6H_5)_2 \end{cases}$$

waren freilich beide Isomere längere Zeit nebeneinander beständig und die Enolform lagerte sich in festem Zustande bei Zimmertemperatur erst nach Wochen allmählich in die Ketoform um. Bei den Verbindungen:



ist aber die Enolformel bereits so labil, daß es besonderer Kunstgriffe bedurfte, um sie zu isolieren, und zudem lagerte sie sich in festem Zustande bei Zimmertemperatur bereits im Laufe von zwei Tagen in die Ketoform um. Von den Verbindungen der Formeln:

$$C \begin{cases} C(OH)-CH_3 \\ COCH_3 \\ COC_6H_5 \end{cases} \quad \text{und} \quad HC \begin{cases} COCH_3 \\ COCH_3 \\ COC_6H_5 \end{cases}$$

sowie

$$C \begin{cases} C(OH)-CH_3 \\ (COCH_3)_2 \end{cases} \quad \text{und} \quad HC(COCH_3)_3$$

gelang es, bisher überhaupt nur die Enolform zu isolieren, die Ketoformen sind bei Zimmertemperatur überhaupt nicht existenzfähig. Es sind somit die substituierenden Radikale bei den Atomgruppierungen

$$\begin{matrix} -C-OH \\ \| \\ =C \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} -C=O \\ | \\ =CH \end{matrix}$$

von wesentlichstem Einfluß darauf, ob das Substitutionsprodukt in der Keto- oder in der Enolform oder in beiden existenzfähig ist. Ordnet man die oben besprochenen Verbindungen in eine Reihe:

$$CHA_3 \qquad CHA_2B \qquad CHAB_2 \qquad CHB_3,$$

wobei A = Acetyl-, B = Benzoyl- bedeuten möge, so sind die zwei ersten Glieder nur in der Enolform beständig. Beim dritten

existieren Keto- und Enolform längere Zeit nebeneinander, beim vierten ist die Enolform zwar noch darstellbar, aber bereits sehr leicht zersetzlich. Von links nach rechts findet somit eine stetige Abnahme in der Beständigkeit der Enolform statt. Nimmt man an, daß Acetyl- negativer ist als Benzoyl-, so kann man sagen: „Die Neigung zur Bildung der Enolform tritt desto leichter hervor, je negativer oder je zahlreicher die mit dem Methankohlenstoffatom verbundenen Acylreste sind“ [1]). Nach neueren Untersuchungen von Michael und Smith [Ann. **363**, 24 u. f. (1908)] sowie von Kurt H. Meyer [Ber. **45**, 2849 (1912)] ist dieser Satz indessen nicht richtig; es war ja auch von vornherein unwahrscheinlich, daß Acetyl negativer als Benzoyl ist. Über eine andere Erklärung obiger Erscheinungen s. Michael, l. c.

Auch den Mesityloxydoxalester, $(CH_3)_2C{=}CH.CO.CH_2.CO.COOC_2H_5$, erhielt Claisen [2]) in zwei Modifikationen, die sich wechselseitig äußerst leicht ineinander verwandeln lassen:

Enolform	Ketoform
$C_4H_7CO.CH{=}C(OH).COOC_2H_5$	$C_4H_7CO.CH_2{-}COCOOC_2H_5$
Enolform (α-Form) über 100° beständig. Gibt mit Eisenchlorid eine Rotfärbung.	Ketoform (β-Form) unter 100° beständig. Gibt mit Eisenchlorid keine Färbung.

Schon 1887 hatte W. Wislicenus [3]) gefunden, daß bei der Kondensation von Phenylessigester mit Ameisensäureester ein Formylphenylessigester entsteht, der in zwei isomeren Formen aufzutreten vermag, die wechselseitig leicht ineinander übergehen können. Die weitere Untersuchung [4]) machte es dann sehr wahrscheinlich, daß auch hier Strukturisomere der Keto- und Enolform vorliegen:

Enolform	Ketoform
$H.C(OH){=}C(C_6H_5).COOC_2H_5$	$H.C({=}O).CH(C_6H_5).COOC_2H_5$
Enol-(α-)Form, Flüssig. Siedepunkt = 135° (15 mm). Gibt blauviolette Färbung mit Eisenchlorid usw.	Keto-(β-)Form (eigentl. Aldoform). Fest. Schmelzpunkt etwa 70°, dabei Umwandlung in den α-Ester. Gibt keine Färbung mit Eisenchlorid usw.

---

1) Claisen, Liebigs Ann. **321**, 37 (1896). — 2) Derselbe, Ebenda. — 3) Ber. **20**, 2933 (1887). — 4) Ber. **28**, 767 (1895); Liebigs Ann. **291**, 147 (1896); **312**, 34 (1900).

Freilich ganz so einfach wie bei den Triacylmethanen liegen hier die Verhältnisse nicht mehr und gewisse Abnormitäten treten auf. So löst sich hier die β-Form leichter in Soda auf wie die α-Form, während sonst die β-Form neutral ist und nur die α-Form sauren Charakter zeigt. Da hier beide Formen sauren Charakter zeigen, erstreckt sich die Desmotropie auch auf die Salze.

Kurz nach den Veröffentlichungen von Claisen und W. Wislicenus trat L. Knorr mit „Studien über Tautomerie"[1]) hervor, die auch eine wesentliche Klärung der Nomenklaturfrage einleiteten. Beim Studium des Dibenzoyl- und Diacetylbernsteinsäureesters hatten sich höchst verwickelte Isomerieverhältnisse ergeben. Neben stereoisomeren wurden strukturisomere Formen der Konstitution:

$$\begin{array}{l} \qquad\ \ OH \\ \qquad\ \ | \\ C_6H_5.C{=}CCOOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ C_6H_5.C{=}CCOOC_2H_5 \\ \qquad\ \ | \\ \qquad\ \ OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} C_6H_5.CO.CHCOOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad | \\ C_6H_5.CO.CHCOOC_2H_5 \end{array}$$

sowie

$$\begin{array}{l} \qquad OH \\ \qquad | \\ CH_3.C{=}CCOOC_2H_5 \\ \qquad\quad | \\ CH_3.C{=}CCOOC_2H_5 \\ \qquad | \\ \qquad OH \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad | \\ CH_3.CO.CH.COOC_2H_5 \end{array}$$

erhalten, die wechselseitig ineinander überführbar waren. Auch zwei analoge Acetylangelikalactone konnten in reziprok umwandelbaren Enol- und Ketoformen:

$$\begin{array}{l} \qquad\qquad\qquad\ OH \\ \qquad\qquad\qquad\ | \\ CH_3.C{=}CH{-}C{=}C.CH_3 \\ \qquad |\qquad\quad | \\ \qquad O{-}{-}{-}CO \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} CH_3.C{=}CH{-}CH{-}COCH_3 \\ \qquad |\qquad\quad | \\ \qquad O{-}{-}{-}CO \end{array}$$

erhalten werden.

Bald mehrten sich die Fälle solcher leicht ineinander verwandelbarer Isomeren. Bis vor kurzem war es nicht gelungen, in der Isatinreihe desmotrope Formen zu isolieren. Neuerdings ist dies aber R. Pummerer[2]) geglückt. Er konnte das von

---

[1]) Liebigs Ann. 293, 70 (1896); 303, 133 (1898); 306, 332 (1899). —
[2]) Ber. 44, 338 (1911).

Sandmeyer entdeckte Isatin-2-Anil in zwei desmotropen, leicht ineinander übergehenden Formen darstellen:

$$\text{Isatin-2-Anil: } C_6H_4\langle^{NH}_{CO}\rangle C{=}N.C_6H_5 \qquad \text{Isatin-2-Anilid: } C_6H_4\langle^{N}_{CO}\rangle C{-}NH.C_6H_5$$

Isatin-2-Anil — Isatin-2-Anilid.

Ersteres (die Lactamform) bildet gelbbraune Blätter, letzteres (die Lactimform) violette Prismen. Durch Lösungsmittel usw. verwandeln sich die Desmotropen ineinander. Auf A. Hantzschs und O. W. Schultzes Entdeckung der Desmotropie beim Phenylnitromethan[1]):

$$C_6H_5.CH{=}N(O)OH \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH_2.NO_2$$

werden wir später ausführlich zu sprechen kommen.

In vielen Fällen war es somit geglückt, Strukturisomere darzustellen, die sich durch die Atomgruppierungen:

$$\begin{matrix}-C{-}OH\\ \|\\ =C\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}-C{=}O\\ |\\ =CH\end{matrix}, \quad \begin{matrix}-C.OH\\ \|\\ -N\end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix}-C{=}O\\ |\\ -NH\end{matrix} \quad \text{usw.}$$

unterscheiden, und in der Tat zeigen fast alle derartigen Isomeren eine leichte wechselseitige Verwandelbarkeit. Nach C. Laar sollten zwei solche Formeln nur Endphasen der Atombewegung ein und derselben Substanz sein, und nun zeigte es sich in einer ganzen Anzahl von Fällen, daß zwei Strukturformeln dieser Art auch zwei besondere Substanzen entsprechen können, die freilich meist durch die Möglichkeit wechselseitiger Umwandlung zueinander in Beziehung stehen. Damit hatten Baeyers labile sogenannte Pseudoformen reale Existenz erhalten. Um der Pietät Rechnung zu tragen und die Erinnerung an eine Hypothese, die wenig Wahrscheinlichkeit hatte, mit dem Worte auszumerzen, schlug Claisen vor, die Erscheinung, daß ein Körper, ohne selbst in zwei Formen aufzutreten, zwei oder auch mehr Klassen von Derivaten bildet, durch das Wort „Pseudomerie" statt durch den Ausdruck „Tautomerie" zu bezeichnen. Dabei sollte zwischen „relativer" und „absoluter" Pseudomerie

[1]) Ber. 29, 699 und 2251 (1896).

unterschieden werden. „Absolut pseudomer würde man Substanzen nennen, welche überhaupt nur in einer Form bekannt sind; relativ pseudomer solche, bei denen unter bestimmten Bedingungen auch die andere Form existenzfähig ist"[1]). v. Pechmann[2]) bezeichnete als „funktionelle Tautomerie" Fälle, bei denen die beiden Formen verschiedene Struktur haben, wie Lactime und Lactame, Enole und Ketone, weil hier beide tautomere Formen verschiedene Funktionen, z. B. sauren und neutralen Charakter haben. Wenn sich aber beide Formen von Körpern gleicher Struktur (Amidinen, Diazoamidoverbindungen) ableiten, so sprach er von „virtueller Tautomerie".

Diese Vorschläge haben sich indessen nicht durchgesetzt, und die heutige Nomenklatur ist aus Vorschlägen entstanden, die L. Knorr im Anschluß an seine oben erwähnten „Studien über Tautomerie" gemacht hat. Er behält zunächst die Ausdrücke „Desmotropie" und „Tautomerie" bei.

Desmotropie liegt in solchen realisierten Fällen von Strukturisomerie vor, bei denen die Isomeren unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und gleichzeitiger Verschiebung einer Doppelbindung leicht wechselseitig ineinander übergehen.

Die Desmotropie setzt somit voraus, daß sich die Strukturisomeren (z. B. Keto- und Enolformen) einzeln darstellen und daß sie sich wechselseitig ineinander verwandeln lassen.

Desmotrop sind somit jene Enol- und Ketoformen von Triacylmethanen, Mesityloxydoxalester, Formylphenylessigester usw., von denen oben die Rede war.

Läßt sich die Desmotropie bei solchen Substanzen nicht realisieren, d. h. ist von den einzelnen Stukturisomeren nur eines darstellbar (das andere nur in Derivaten), so spricht man von „Tautomerie". Bei der Tautomerie ist Desmotropie vorläufig nicht realisierbar. Nach wie vor bezeichnet somit Tautomerie die Erscheinung, daß ein und derselbe Körper im Sinne mehrerer isomerer Strukturformeln zu reagieren vermag[3]).

---

[1]) Liebigs Ann. **291**, 46 (1896). — [2]) Ber. **28**, 876 (1895). — [3]) Das Wort Tautomerie wendet man zweckmäßig nur noch auf Formeln und nicht mehr auf Substanzen an. Bei Substanzen redet man von „desmotrop" oder „isomer". Man spricht also zweckmäßig von „tautomeren Formeln für desmotrope Substanzen" oder von „isomeren Körpern mit tautomeren Formeln". Vgl. J. Tafel, Zeitschr. f. Elektrochem. **23**, 60 (1917).

Aber diese beiden Begriffe vermögen allen Verhältnissen noch nicht Rechnung zu tragen, alle Erscheinungen noch nicht zu umfassen. Das Studium der wechselseitigen Umwandlung von Keto- in Enolform machte vielmehr eine weitere Differenzierung des Begriffes Tautomerie nötig.

Von den Isomeren, die sich durch die Atomgruppierung:

$$\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{-C}}=C= \quad \text{und} \quad -CO-CH- \text{ usw.}$$

unterscheiden[1]), ist fast immer eines weniger beständig als das andere und lagert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mehr oder weniger rasch in die isomere Form um:

$$CH_3.\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=C(COC_6H_5)_2,$$

geht z. B. erst im Laufe mehrerer Wochen,

$$C_6H_5.\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=C(COC_6H_5)_2$$

bereits nach wenigen Tagen in die Ketoform über usw.

Bei erhöhter Temperatur erfolgt eine solche Umlagerung rascher und

$$CH_3.\overset{\displaystyle OH}{\overset{|}{C}}=C(COC_6H_5)_2$$

z. B. braucht bei 90° statt mehrerer Wochen nur wenige Minuten zur Umlagerung in die Ketoform.

Analoge Umwandlungen beobachteten aber Claisen und W. Wislicenus, Kurt H. Meyer, L. Knorr u. a. in Lösungen organischer Lösungsmittel, und sie haben diese Verhältnisse denn auch bereits quantitativ zu verfolgen gesucht.

Bekanntlich geben die Enolformen desmotroper Verbindungen mit Eisenchlorid Färbungen, die Ketoformen aber nicht. W. Wislicenus fand nun beim Formylphenylessigester, daß gleiche Volumina von Lösungen verschiedener Konzentration durch dieselbe, aber kleine Menge von Eisenchlorid desto intensiver gefärbt werden, je höher die Konzentration der Enolform ist. Nun zeigte sich in

[1]) Über die Konstitutionsbestimmung desmotroper Substanzen auf physikalischem und chemischem Wege vgl. W. Wislicenus: „Über Tautomerie". Ahrens, Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 2, 232 (1898).

alkoholischer Lösung folgendes: Es wurde sowohl die reine Eno
wie die reine Ketoform in gleichen Mengen im gleichen Volu
Alkohol gelöst. Anfangs zeigte die Lösung der Enolform ein
sehr intensive, die der Ketoform keine Färbung mit Eisenchlori
Bald aber wurde die Intensität der Eisenchloridreaktion bei de
Enollösung geringer, während die anfangs kaum gefärbte, mi
Eisenchlorid versetzte Lösung der Ketoform sich allmählich imme
stärker färbte. Nach Ablauf einer bestimmten Zeit waren di
Intensitäten der Färbung beider Lösungen durchaus gleich. Ma
schloß aus dieser Erscheinung, daß in alkoholischer Lösung di
reine Enolform sich zum Teil in die Ketoform verwandelt un
umgekehrt, und daß dieser Umwandlungsprozeß in beiden Lösungen
zu einem Gemisch führt, welches beide Desmotrope im gleichen konstanten Verhältnis (Gleichgewicht) enthält. Beim Studium dieser Erscheinungen hat es sich gezeigt, daß die **Natur der Lösungsmittel**, die **Temperatur** und die **Konzentration** hierbei von wesentlichem Einfluß sind. Aus gewissen Lösungsmitteln können auch die labilen Isomeren selbst in der Wärme unverändert umkristallisiert werden und in solchen Lösungen befindet sich in bestimmten Temperaturgrenzen stets nur eine Form. Die Lösungen in anderen Lösungsmitteln enthalten aber ein Gemisch, in dem beide Formen sich bei gleicher Temperatur stets in ganz konstantem Verhältnis befinden. Dies weist darauf hin, daß bei dem Prozeß der Lösung in solchen Fällen eine umkehrbare Reaktion:

$$HOCH{=}C\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix} \rightleftarrows OCH{-}CH\begin{matrix}\diagup C_6H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}$$

stattfindet, die **schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führt.**

Wir haben hier einen Fall von sogenannter **Gleichgewichtsisomerie**, die man sehr häufig bei Körpern mit den Atomgruppierungen

$$\underset{\text{Enolform}}{HO{-}\overset{R_1}{\overset{|}{C}}{=}C\begin{matrix}\diagup R_2\\ \diagdown R_3\end{matrix}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Ketoform}}{O{=}\overset{R_1}{\overset{|}{C}}{-}CH\begin{matrix}\diagup R_2\\ \diagdown R_3\end{matrix}}$$

findet, wobei R_1, R_2, R_3 gleiche oder verschiedene Atomgruppen sein können, die von erheblichem Einfluß auf den Gleichgewichts-

zustande sind. Man formuliert diesen Gleichgewichtszustand folgendermaßen:

HO-Ċ=C: ⇄ O=Ċ-CH oder ganz allgemein A ⇄ B,
Enol Keto

wobei A und B isomere Moleküle darstellen sollen, und faßt ihn als beweglich, „dynamisch" auf. Der Gleichgewichtszustand zwischen isomeren Keto- und Enolformen bzw. A und B ist dann erreicht, wenn sich in der Zeiteinheit ebensoviele Moleküle Enolform in Ketoform bzw. A in B verwandeln wie umgekehrt. Wie in Lösungen, so kann sich auch im dampfförmigen und flüssigen Zustande (homogenem Schmelzfluß) ein Gleichgewichtszustand zwischen solchen Isomeren ausbilden. Anders ist es aber in kristallisiertem Zustande. Hier gilt die Regel, daß ein einheitlich kristallisierter Körper nur eine Konstitutionsformel haben[1]), also z. B. entweder nur ein Keton oder ein Enol sein kann und kein Gemisch von beiden, ausgenommen den Spezialfall, daß kristallisierte Isomere eine feste Lösung miteinander bilden. Dieser Fall ist indessen bisher noch nicht beobachtet worden. Bei isomeren kristallisierten Körpern unterscheidet man labile und stabile Formen, von denen sich erstere mehr oder weniger rasch in letztere umwandeln können.

Das Gleichgewicht von Keto-, Enol- u. a. Isomeren verschiebt sich nun durch verschiedene Einflüsse. Zunächst wird es durch Temperaturerniedrigung oder -erhöhung meist stark zugunsten der einen oder anderen Form geändert, aber für jede Temperatur existiert ein konstantes Gleichgewichtsverhältnis von Enol- und Keto- bzw. A und B. Außer der Temperatur ist bei demselben Lösungsmittel auch noch die Konzentration von Einfluß. Beim Formylphenylessigester z. B. verschiebt sich bei steigender Konzentration der Gleichgewichtszustand zugunsten der Enolform. W. Wislicenus konnte nun auf kolorimetrischem Wege das Verhältnis von Enol- zu Ketoform nach eingetretenem Gleichgewicht annähernd feststellen[2]) und fand, daß Lösungen in Methylalkohol bei Zimmertemperatur fast nur Ketoform, solche in Benzol und

[1]) Vgl. Kurt H. Meyer, Ber. 45, 2845 (1912). — [2]) Liebigs Ann. 291, 179 (1896). Neuere Untersuchungen über die kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allotropen Gemischen mittels Eisenchlorid s. Kurt H. Meyer, Ber. 44, 2725 (1911) und L. Knorr, ebenda, S. 2772.

Chloroform nur Enolform enthalten, während sich in alkoholischen und ätherischen Lösungen beide Formen im Gleichgewicht vorfinden. Als W. Wislicenus nun die Lösungsmittel nach der Reihenfolge ordnete, wie sie nach eingetretenem Gleichgewicht die Keto- oder Enolform begünstigen, ergab sich das Resultat, daß sie sich im allgemeinen nach ihrer dissoziierenden Kraft ordnen. Darum schloß man auf einen Zusammenhang zwischen dem Dissoziationsvermögen des Lösungsmittels und dem Gleichgewicht desmotroper Körper und, da Dissoziationsvermögen und Dielektrizitätskonstante im allgemeinen parallel gehen, auch zwischen dieser und dem Gleichgewicht. Noch neuerdings fand W. Wislicenus[1]) diesen Zusammenhang für indifferente Kohlenwasserstoffe, Chloroform, Alkohole; aber Untersuchungen von A. Michael und H. Hibbert[2]), O. Dimroth[3]), Kurt H. Meyer[4]) u. a. haben ergeben, daß er in anderen Fällen sicher nicht existiert.

A. Michael und H. Hibbert wählten Dibenzoylmethan und Diacetbernsteinsäureester, bei denen sich beide Formen leicht und annähernd quantitativ bestimmen lassen und untersuchten sie in Lösungen einer viel größeren Anzahl von organischen Lösungsmitteln als bisher. Ihre diesbezüglichen Resultate faßten sie in folgende Sätze zusammen[5]):

„1. Zwischen Dielektrizitätskonstante bzw. Dissoziationsvermögen, Assoziationsfaktor, Verdampfungswärme, Medialenergie[6]) eines organischen Lösungsmittels und der Isomerisierungsgeschwindigkeit in demselben besteht keine einfache Beziehung.

2. Die Geschwindigkeit und die Grenze der Isomerisierung in einem organischen Lösungsmittel sind voneinander unabhängig; auch letztere steht nicht in einem einfachen Verhältnis zu den obigen physikalischen Konstanten.

3. Das Isomerisierungsvermögen eines organischen Lösungsmittels bildet keine konstante Eigenschaft desselben, sondern ist von der chemischen Natur des betreffenden desmotropen Körpers

---

[1]) Liebigs Ann. 379, 249 (1911). — [2]) Ber. 41, 1080 (1908). — [3]) Liebigs Ann. 377, 131 (1910). — [4]) Ebenda 380, 226 (1911). — [5]) Ber. 41, 1090 (1908). — [6]) Medialenergie nennt Brühl die aggregatspaltende, ionisierende und tautomerisierende Kraft der Lösungsmittel [vgl. Zeitschr. f. phys. Chem. 30, 42 (1899)].

abhängig. Dieses gilt sowohl von der Richtung, indem das gleiche Solvens bald enolisieren, bald ketisieren kann, als auch von dem relativen Werte dieses Vermögens."

Danach existiert somit kein Zusammenhang zwischen isomerisierender und dielektrischer bzw. dissoziierender Kraft der organischen Lösungsmittel. Auch ist es sehr unwahrscheinlich, daß die elektrolytische Dissoziation die Vorbedingung für den Ersatz von an Kohlenstoff gebundenem Wasserstoff durch ein anderes Radikal ist. Nach Michael kommen bei dem Verlauf desmotroper Umlagerungen in Lösungsmitteln unter anderen sicher chemische Kräfte ins Spiel. Er stellt sich diesen Prozeß so vor, daß sich lockere Komplexverbindungen aus Lösungsmitteln und Gelöstem bilden, wobei ein fortwährender Wechsel zwischen den gebundenen und nichtgebundenen Molekülen des Lösungsmittels vor sich geht. „Ist die Änderung dieses Komplexes, z. B. der Übergang von Keton + Lösungsmittel in Enol + Lösungsmittel, mit Entropiezunahme verknüpft, so helfen die Moleküle des Solvens eine solche Umlagerung zu bewirken. Je nach der Größe der Entropiezunahme, die nach dieser Auffassung durch die sämtlichen im Verlauf der Reaktion sich verändernden physikalischen und chemischen Kräfte bestimmt ist, kommt eine größere oder geringere Isomerisierung des Desmotropen in Lösung zustande. Es ist demnach fraglich, ob jemals eine einfache Beziehung zwischen einer einzelnen physikalischen Konstanten des Lösungsmittels und seinem Isomerisierungsvermögen ermittelt werden kann [1])."

Ebensowenig wie aus den Dielektrizitätskonstanten kann man nach O. Dimroth [2]) aus irgend einer anderen physikalischen Konstante eines Lösungsmittels die Gleichgewichtsverschiebung von Keto-, Enol- und anderen Isomeren ableiten. Er fand vielmehr, daß die Löslichkeit eines Stoffes in einem Lösungsmittel, die ja auf einer Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel beruht, ein wesentlicher Faktor bei der Einstellung des Gleichgewichts zwischen zwei darin gelösten Isomeren ist. Ja es gelang ihm, die Wirkung des Lösungsmittels zahlenmäßig aus der Löslichkeit der betreffenden Isomeren abzuleiten. Sehen wir, wie er dazu kam.

---

[1]) Ber. 41, 1091 (1908). — [2]) Liebigs Ann. 399, 91 (1913).

Dimroth bestimmte zuerst quantitativ die Geschwindigkeit folgender einseitig monomolekular verlaufenden Umlagerung:

```
           C6H5                    C6H5
           |                       |
           N                       NH
          / \          →          /
      HOC    N               O=C     N
        ||   ||                |   / ||
  CH3O2CC————N          CH3O2C-C/————N
```

Phenyl-oxytriazolcarbonsäureester. Saure Form (Aciester).   Diazomalonesteranilid. Neutralform.

in verschiedenen Lösungsmitteln. Aus den erhaltenen Zahlen [1]) und den Zahlen für die Löslichkeit des Aciesters und der Neutralform in dem betreffenden Lösungsmittel ergab es sich, **daß** die Geschwindigkeit der Umlagerung des Aciesters in die Neutralform beeinflußt wird von dem Grade der Löslichkeit des Aciesters in dem betreffenden Lösungsmittel. Je größer die Löslichkeit, desto kleiner ist die Umlagerungsgeschwindigkeit. Aber Umlagerungsgeschwindigkeit und Löslichkeit des Aciesters sind nur annähernd umgekehrt proportional. Daneben machen sich noch andere Einflüsse unbekannter Art geltend.

Nun spielen sich in ein und demselben Lösungsmittel bei der gegenseitigen Umwandlung von zwei Desmotropen zwei reziproke Umlagerungen ab, die zu einem Gleichgewichtszustand führen. Darum muß die Wirkung des Lösungsmittels auf den Gleichgewichtszustand betrachtet werden. Hierüber hat sich van 't Hoff bereits in allgemeiner Form geäußert [2]). Er ist der Ansicht, daß sich der Einfluß des Lösungsmittels auf die Geschwindigkeitsänderung in zwei Teile zerlegen lasse. Der eine gehöre zu den Kontaktwirkungen und beeinflusse die beiden reziproken Reaktionen gleich. Der zweite Teil wirke verschieden auf die reziproken Reaktionen, sei spezifischer Natur und müsse mit irgend einer Wechselwirkung des Lösungsmittels mit dem reagierenden Körper zusammenhängen. Nach Dimroth ist nun dieser zweite Teil des Einflusses des Lösungsmittels auf das Gleichgewicht abhängig von der Löslichkeit der reagierenden Stoffe in dem betreffenden Lösungsmittel.

---

[1]) Liebigs Ann. 377, 131 (1911). — [2]) Vorlesungen über theoret. und physikal. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 217 ff.

Im Anschluß an van 't Hoffs Entwickelungen leitete Dimroth folgende Formel für den Gleichgewichtszustand von Isomeren A und B, die sich wechselseitig ineinander umlagern, ab:

$$\text{Gleichgewichtskonstante} = \frac{C_A}{C_B} = \frac{L_A}{L_B} \cdot G.$$

Darin bedeuten C_A und C_B die Konzentrationen der Stoffe A und B, L_A und L_B die Löslichkeiten dieser Stoffe und G eine Konstante, die unabhängig von der Natur des Lösungsmittels ist und die man die Dimrothsche Konstante nennt.

Die Gleichgewichtskonstante, d. i. das Verhältnis der Konzentrationen von Keto- und Enolform beim Gleichgewichtszustand in einem bestimmten Lösungsmittel ist also gleich dem Verhältnis ihrer Löslichkeiten multipliziert mit einer vom Lösungsmittel unabhängigen Konstanten G. Mit anderen Worten: „Zwei wechselseitig sich umlagernde Isomere sind also in beliebigen Lösungsmitteln im Gleichgewicht, wenn ihre Konzentrationen sich verhalten wie ihre Löslichkeiten in dem betreffenden Solvens multipliziert mit der Konstanten G“ [1]).

Die Konstante G, die sich aus der Löslichkeit zweier desmotroper Formen und ihren Konzentrationen im Gleichgewicht berechnen läßt:

$$G = \frac{C_{\text{Enol}}}{C_{\text{Keton}}} \cdot \frac{L_{\text{Keton}}}{L_{\text{Enol}}},$$

ist eine für jeden tautomeren Körper charakteristische Konstante. Dimroth bestimmte ihren Wert bei den desmotropen Formen des Benzoylkampfers:

$$C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}CH{-}CO\,.\,C_6H_5\\ |\\ CO\end{array}\right. \rightleftarrows C_8H_{14}\left\langle\begin{array}{l}C{=}C(OH)\,.\,C_6H_5\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

Nach Forster lassen sich Keto- und Enolform dieses Körpers leicht rein und kristallisiert darstellen und lagern sich nicht allzu schnell ineinander um, so daß sich die Löslichkeitsbestimmungen der Desmotropen zuverlässig ausführen ließen. Dimroth bestimmte nun einerseits die Löslichkeit, andererseits das Gleichgewicht dieser Desmotropen bei 0° in verschiedenen Lösungsmitteln und berechnete daraus G. So erhielt er folgende Resultate.

---

1) Liebigs Ann. 377, 134 (1910).

Lösungsmittel	$\frac{C_E}{C_K}$	$\frac{L_E}{L_K}$	$G = \frac{C_E}{C_K} \cdot \frac{L_K}{L_E}$
Äther	$\frac{87,2}{12,8} = 6,81$	$\frac{12,86}{2,012} = 6,39$	1,06
Essigsäureäthylester . .	$\frac{66,5}{33,5} = 1,98$	$\frac{12,79}{7,05} = 1,81$	1,09
Äthylalkohol	$\frac{62,6}{37,4} = 1,67$	$\frac{2,02}{1,31} = 1,57$	1,06
Methylalkohol	$\frac{46,5}{53,5} = 0,869$	$\frac{1,49}{1,99} = 0,748$	1,15
Aceton.	$\frac{46,0}{54,0} = 0,852$	$\frac{11,69}{14,53} = 0,80$	1,06

Die Werte von G zeigen somit gute Übereinstimmung und weichen nicht mehr voneinander ab, als es nach den Versuchsfehlern zu erwarten war.

Dies Löslichkeits-Gleichgewichtsgesetz von Dimroth gilt natürlich auch für andere reziproke Umlagerungen[1]).

Bei systematischen Untersuchungen über den Einfluß, den die substituierenden Gruppen R_1, R_2, R_3 auf die Lage des Gleichgewichts

$$R_1.CO\text{-}CH\langle^{R_2}_{R_3} \rightleftarrows R_1\overset{OH}{\underset{|}{C}}{=}C\langle^{R_2}_{R_3}$$

ausüben, bestimmte Kurt H. Meyer[2]) den Enolgehalt von Lösungen und vom Schmelzfluß der Desmotropen Acetessigester, Benzoylessigester und Acetylaceton im Gleichgewicht und fand folgende Resultate:

Lösungsmittel	Temp. °C	Acetessigester	Benzoyl-essigsäure-methylester	Acetylaceton
Wasser	0	0,4	0,8	19
Ameisensäure	20	1,1	2,8	48
Eisessig	20	5,7	14,0	74
Methylalkohol	0	6,9	13,4	72
Schmelzzufluß	20	7,4	16,7	76
Chloroform.	20	8,2	15,3	79
Äthylalkohol	0	12,7	26,0	84
Benzol	20	18,0	31,0	85
Hexan	20	48,0	69,0	92

[1]) Liebigs Ann. **377**, 134 (1910) u. **399**, 93 (1913). — [2]) Ber. **45**, 2846 (1912); **47**, 826, 832, 837.

Man sieht, wie bei allen drei Desmotropen die Lösungsmittel in der gleichen Reihenfolge wiederkehren, und das gleiche ist der Fall beim Formyl-phenyl-essigester, ja bei allen Verbindungen, die in dieser Hinsicht untersucht sind. Nur das Gleichgewicht im Schmelzfluß folgt oft dieser Gesetzmäßigkeit nicht.

Berechnet man aus obigen Resultaten das Verhältnis der Konzentrationen von Enol zu Keton, also die Gleichgewichtskonstante, so erhält man folgende Werte:

Lösungsmittel	Acetessigester	Benzoyl-essigsäure-methylester	Acetylaceton
Wasser	0,004	0,008	0,24
Ameisensäure	0,011	0,028	0,9
Eisessig	0,061	0,16	2,8
Methylalkohol	0,074	0,16	2,6
Schmelzfluß	0,079	0,20	3,2
Chloroform	0,089	0,19	3,8
Äthylalkohol	0,15	0,35	5,3
Benzol	0,22	0,45	5,7
Hexan	0,9	2,2	12,0

Man sieht daraus, daß die Gleichgewichtskonstanten ihrer Größenordnung nach proportional sind. Die Werte von z. B. Benzoyl-essigsäure-methylester erweisen sich als etwa 2,2 mal, die für Acetylaceton 30- bis 40 mal so groß wie die für Acetessigester. „Man kann also dadurch, daß man die Gleichgewichtskonstante des Acetessigesters in einem beliebigen Lösungsmittel mit 2,2 multipliziert, die Konstante des Benzoylessigesters im gleichen Lösungsmittel annähernd berechnen. Das gleiche gilt sicherlich auch für die übrigen desmotropen Verbindungen von verwandter Konstitution und ähnlichen Löslichkeiten; kennt man das Gleichgewicht in einem Lösungsmittel, so kann man seine Lage in anderen Lösungsmitteln schätzungsweise voraussagen[1].“

O. Dimroth[2]) fand diese Gesetzmäßigkeit bei Lösungen von Benzoylkampfer in Methyl- und Äthylalkohol bestätigt und hat ihr folgende allgemeinere Fassung gegeben: Bezeichnet man das Verhältnis $\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keton}}$ im Gleichgewicht (die Gleich-

[1]) Ber. 45, 2847 (1912). — [2]) Liebigs Ann. 399, 96 (1913).

gewichtskonstante) von Acetessigester in irgend einem Lösungsmittel I mit *a*, in irgend einem anderen Lösungsmittel II mit *n.a*, in einem dritten mit *m.a* und das gleiche Verhältnis beim Benzoylessigester im Solvens I mit *b*, beim Acetylaceton mit *c*, so ergibt sich aus obiger Tabelle, daß das Verhältnis $\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keton}}$ für Benzoylessigester im Solvens II *n.b*, im Solvens III *m.b* usw. ist, und wir können in Analogie zu obiger Tabelle allgemein schreiben: $\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keton}}$ ist für

Lösungsmittel	Acetessigester	Benzoyl-essigester	Acetylaceton
I	a	b	c
II	na	nb	nc
III	ma	mb	mc

Es ergibt sich also die einfache Proportionalität zwischen dem Konzentrationsverhältnis von Enol zu Keto bei Desmotropen mit variierenden R_1, R_2, R_3 in zwei verschiedenen Lösungsmitteln I und II:

$$\frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keton}} \text{ in II} = n \cdot \frac{\text{Konzentration Enol}}{\text{Konzentration Keton}} \text{ in I.}$$

Dabei hängt die Zahl *n* vom Lösungsmittel, nicht aber von den Gruppen R_1, R_2 und R_3 ab.

Diese Beziehungen stimmen freilich nicht quantitativ genau, sondern nur der Größenordnung nach.

Man kann also aus der Bestimmung des obigen Konzentrationsverhältnisses in Lösung von einem Lösungsmittel auf das andere umrechnen und damit etwas über den Einfluß der Konstitution auf das Gleichgewicht aussagen, wie das Kurt H. Meyer auch tat.

Auch L. Knorr untersuchte die Gleichgewichtsverhältnisse beim Erhitzen und bei Lösungen seiner tautomeren Verbindungen und kam dabei zu neuen Resultaten. Antidiacetbernsteinsäureester der Formel:

$$\begin{array}{l} CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\;| \\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH\text{-}COOC_2H_5 \end{array}$$

vom Schmelzpunkt 68° gibt bei gewöhnlicher Temperatur mit Eisenchlorid keine Färbung, auch als er 5 Minuten lang auf 65° erhitzt wurde, reagierte er nicht damit. Bei der Temperatur des Schmelzpunktes aber begann mit einem Male die Färbung mit

Eisenchlorid aufzutreten und das bewies, daß nunmehr die Umlagerung der Keto- in die Enolform einsetzte. Ähnliche Beobachtungen machte man auch bei anderen Körpern, und mehrfach zeigte es sich, daß mit der Verflüssigung des Ketonesters auch die Umlagerung in die Enolform eingeleitet wurde. Dies brachte Knorr auf den Gedanken, daß der Schmelzpunkt bzw. die Schmelzerscheinung in solchen Fällen eine Umwandlungserscheinung ist, daß mit dem physikalischen hier auch ein chemischer Prozeß verknüpft ist. In anderen Fällen begann die Umwandlung bei höherer Temperatur als der des Schmelzpunktes einzusetzen. Während also das eine Desmotrope bei niederer Temperatur oft vollkommen beständig ist, gibt es bei höherer Temperatur einen Punkt, wo es aufhört, beständig zu sein und sich (ganz oder zum Teil) in das andere Desmotrope umlagert. Die Temperaturen nun, bei denen desmotrope Substanzen aufhören stabil zu sein, nennt Knorr „Stabilitätsgrenzen“[1]).

Diese Stabilitätsgrenzen können mit den Schmelzpunkten zusammenfallen, wie z. B. beim β- und γ-Diacetbernsteinsäureester (siehe l. c.), sie brauchen es aber nicht. Ja, die Stabilitätsgrenzen können ziemlich weite Temperaturintervalle umfassen. β-Dibenzoylbernsteinsäureester:

$$\begin{array}{rcl} & H & \\ C_6H_5CO- & | & -COOC_2H_5 \\ H_5C_2OCO- & | & -COC_6H_5 \\ & H & \end{array} + \begin{array}{rcl} & H & \\ C_2H_5OCO- & | & -COC_6H_5 \\ C_6H_5CO- & | & -COOC_2H_5 \\ & H & \end{array}$$

z. B. zeigt bei seinem Schmelzp. 128 bis 130° noch keine Färbung mit Eisenchlorid, wohl aber nach kurzem Erhitzen auf 170°. — Beim γ-Dibenzoylbernsteinsäureester:

$$\begin{array}{rcl} & H & \\ C_6H_5CO- & | & -COOC_2H_5 \\ C_6H_5CO- & | & -COOC_2H_5 \\ & H & \end{array},$$

der bei 75° schmilzt, beginnt die Enolisierung erst nach kurzem Erhitzen auf 150 bis 160°, beim Ketomesityloxydoxalester:

$$(CH_3)_2C{=}CH.COCH_2COCOOC_2H_5$$

vom Schmelzp. 59 bis 60° erst bei 130°.

Knorr nimmt an, daß in diesen und ähnlichen Fällen die Enolisierung schon bei der Schmelztemperatur beginnt, sich aber zunächst noch dem experimentellen Nachweis entzieht.

[1]) Liebigs Ann. 293, 88 (1896).

Bei Claisens Desmotropen erklärt Knorr die Stabilitätsverhältnisse wie folgt. Die Stabilitätsgrenzen der Enolform:

$$C(COC_6H_5)_2{=}C(OH)CH_3$$

vom Schmelzp. 101 bis 102° liegen zwischen 80 und 90°. Diejenigen der Ketoform:

$$HC(COC_6H_5)_2{-}COCH_3$$

(Schmelzp. = 107 bis 110°) bei 110°. Unterhalb 90° sind sowohl Keto- wie Enolform nebeneinander existenzfähig (Desmotropie). Im Temperaturintervall 90 bis 110° ist die Enolform labil, die Ketoform stabil. Oberhalb 110° wird aber auch die Ketoform labil, so daß also oberhalb 110° keine der beiden desmotropen Formen für sich allein existenzfähig ist. Bei Temperaturen oberhalb 110° stellt sich je ein Gleichgewichtszustand zwischen den jetzt beiderseits labilen Formen in ähnlicher Weise her, wie in Lösungen mancher Lösungsmittel.

Ein solches mit der Temperatur veränderliches Gemisch zweier labiler Isomeren nennt Knorr ein allelotropes Gemisch.

Somit ist ein allelotropes Gemisch ein homogenes Gemisch von zwei desmotropen Verbindungen, die sich wechselseitig ineinander umlagern. Allelotropie ist aus energetischen Gründen nur bei flüssigen und gelösten tautomeren Substanzen möglich[1].

Man kann sich den Zustand der Allelotropie in Anlehnung an C. Laars Hypothese sehr gut vorstellen, wenn man annimmt, daß sich sowohl Keto- wie Enolformen in fortwährender gegenseitiger Umwandlung befinden. Wenn nun in der Zeiteinheit ebensoviel von der Keto- in die Enolform verwandelt wird, wie von der Enol- in die Ketoform, so ist Gleichgewicht vorhanden, wie im Schmelzfluß so auch in Lösungen vieler organischer Lösungsmittel.

Mit steigender Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht zugunsten einer Form und es muß eine Temperatur existieren, bei der in dem Gemisch die eine Form die andere so überwiegt, daß letztere analytisch nicht mehr nachweisbar ist. Diese so

[1]) Vgl. auch Schaum, Ber. 31, 1964 (1898) und „Die Arten der Isomerie“, Habilitationsschrift Marburg.

gut wie völlig verschwundene Substanz nennt Knorr in Anlehnung an Baeyers früheren Vorschlag die Pseudoform. Die Pseudomerie ist nach dieser Auffassung ein Grenzfall der Allelotropie.

Machen wir uns diese Verhältnisse noch einmal an einem allumfassenden Beispiel klar: Acetylangelikalacton läßt sich in den zwei getrennt voneinander herstellbaren Formen:

```
                    OH
                    |
CH3.C=CH-C=CCH3   und   CH3.C=CH-CH.CO.CH3
    |       |               |      |
    O------CO               O-----CO
```

Enolform (Schmelzp. = 68°) Ketoform (Schmelzp. = 177 bis 180°)

gewinnen. Beide sind wechselseitig ineinander überführbar. Es liegt somit ein Fall von **Desmotropie** vor.

Löst man jede dieser beiden Formen in heißem Alkohol, Benzol, Aceton, Essigäther und anderen Lösungsmitteln, so wird jede zum Teil in das Isomere verwandelt und man hat bald in der Lösung ein Gemisch beider Formen in konstantem, aber mit der Temperatur veränderlichem Verhältnis. Diese Lösungen enthalten **allelotrope Gemische** beider Acetylangelikalactone.

Erhitzt man die Ketoform des Acetylangelikalactons, so geht sie bei Temperaturen oberhalb ihres Schmelzpunktes allmählich in die Enolform über, wobei sich allelotrope Gemische bilden. Destilliert man sie aber unter vermindertem Druck, so verschwindet die Ketoform so gut wie völlig. Sie ist unter diesen Verhältnissen zur **Pseudoform** geworden.

Rekapitulieren wir endlich im Zusammenhang die Definitionen von L. Knorr, die mehrfach Berücksichtigung erfahren haben:

I. Desmotropie ist ein spezieller Fall von Strukturisomerie. Desmotrop-Isomere unterscheiden sich durch die Stellung eines Wasserstoffatoms im Molekül voneinander.

Die Desmotropie ist an den festen Zustand geknüpft.

Beispiel:

```
    OH
    |
   C—CH3        und        COCH3
  //                      /
 C(COC6H5)2             HC(COC6H5)2
```

unterhalb 80° usw. (siehe oben).

Die Tatsache, daß die eine Form mit der Zeit in die andere übergeht, führt Knorr darauf zurück, daß ihr noch Spuren von Lösungsmitteln anhängen, die die Umwandlung bewirken.

Über den Begriff der Labilität siehe Knorr, l. c., und Rabe, Liebigs Ann. **313**, 147.

II. Tautomerie liegt vor, wenn es nicht gelingt, die Desmotropie zu realisieren, z. B. Keto- und Enolform einer nach diesen zwei Formeln reagierenden Substanz darzustellen.

Tautomerie kommt sowohl bei festen Substanzen einerseits, als auch bei flüssigen und gelösten Substanzen andererseits vor.

1. Festen, einheitlichen, tautomer reagierenden Substanzen erkennen wir im Einklang mit Baeyers und entgegen van Laars Ansicht eine ganz bestimmte Struktur zu, z. B. Keto- oder Enolform.

2. Flüssige und gelöste tautomere Substanzen sind im allgemeinen sogenannte allelotrope Gemische.

a) Im Falle von Allelotropie sind z. B. sowohl Keto- wie Enolform vorhanden, aber im flüssigen oder gelösten Zustande[1]) innig miteinander gemischt zu einem Gleichgewichtszustand, der von Temperatur und Lösungsmittel abhängt.

Wenn sich dieser Gleichgewichtszustand so zugunsten einer Form verschiebt, daß die andere analytisch nicht mehr nachweisbar ist, so ist die Allelotropie in:

b) Pseudomerie übergegangen. Als Pseudoform wird die nun nicht mehr nachweisbare Form bezeichnet.

Die Pseudomerie ist somit ein Grenzfall von Allelotropie.

Beispiele für Allelotropie sind:

Acetylbenzoylmethane	in Schmelzflüssen und in Lösungen.
Mesityloxydoxalester	
Tribenzoylmethane	
p-Brombenzoyl-Dibenzoylmethane	
Diacetbernsteinsäureester	
Dibenzoylbernsteinsäureester usw.	

Acetessigester und andere flüssige tautomere Substanzen.

Auch den flüssigen α-Formylphenylessigester hält Knorr für ein allelotropes Gemisch von viel α- mit sehr wenig β-Form, in dem die Isomeren im Gleichgewicht sind[2]).

[1]) Gemische fester desmotroper Substanzen sind keine allelotropen Gemische. — [2]) Liebigs Ann. **306**, 340, Anm. (1899); **313**, 145 (1900).

Beispiele von Pseudomerie. Hierher gehören tautomer reagierende Substanzen, die nur in einer Form bekannt sind. Das ist bekanntlich beim Benzoyldiacetylmethan, p-Brombenzoylaceton, der Isocarbopyrotritarsäure und ihrem Ester der Fall. Diese Körper kennen wir nur als Enolformen. Die isomeren Ketonformen ließen sich weder im festen Zustand isolieren, noch scheinen sie in Lösungen oder im Schmelzfluß gebildet zu werden.

Von größter Bedeutung ist es natürlich, den Gehalt eines allelotropen Gemisches an Keton und Enol quantitativ zu bestimmen. Da es sich hier oft um Gleichgewichte zwischen Enol- und Ketoform handelt, die durch Temperatur, Lösungsmittel, katalytische Einflüsse u. a. leicht verschoben werden, so ist die Aufgabe hier viel schwieriger und subtiler als in anderen Fällen. Wenn z. B. Eisenchlorid mit einem Enol reagiert, so werden gefärbte Eisenenolate z. B. der Formel: $FeCl_2.R$ (R = Enolrest) gebildet und Salzsäure in Freiheit gesetzt. Diese Salzsäure kann in stärkerer Konzentration das Gleichgewicht schon während der Versuchszeit merklich verschieben. Aber auch Eisenchlorid selbst wirkt wieder direkt enolisierend auf die Ketoform z. B. des Acetessigesters. Dabei ist die Menge des gebildeten Enols von der Menge Eisenchlorid zwar abhängig, sie ist ihr aber nicht proportional[1]). Durch Kunstgriffe, wie Arbeiten bei niederer Temperatur usw., lassen sich diese Fehler meist auf ein Minimum reduzieren und L. Knorr[2]) hat in Gemeinschaft mit H. Schubert auf Grund der Eisenchloridreaktion eine kolorimetrische Methode zur quantitativen Bestimmung von Enolen in allelotropen Gemischen ausgearbeitet, auf die verwiesen sei.

Eine andere, chemische Methode, auf die wir beim Acetessigester noch zu sprechen kommen, hat Kurt H. Meyer[3]) angegeben. Sie beruht auf der Beobachtung, daß nur die Enole glatt mit Brom reagieren[4]), indem dieses sich an die doppelte Kohlenstoffbindung addiert. Auch hier sind viele Fehlerquellen vorhanden, zumal auch Brom durch bloße Berührung umlagernd wirken kann, doch ist es Meyer in Gemeinschaft mit P. Kappelmeier[5]) durch Kunstgriffe gelungen, die Methode so auszuarbeiten, daß sie an Genauigkeit den üblichen analytischen Methoden nahe kommt.

---

[1]) Kurt H. Meyer, Ber. 44, 2726 (1911). — [2]) Ebenda, S. 2772 (1911). — [3]) Liebigs Ann. 380, 212 (1911). — [4]) Vorausgesetzt, daß Brom nicht schon mit anderen Gruppen des Moleküls reagiert. — [5]) Ber. 44, 2718 (1911).

Eine weitere chemische Methode für die Konstitutionsbestimmung von Enolen ist die von J. Scheiber und P. Herold[1]), die auf einer Anlagerung von Ozon beruht. Aus der Natur der Spaltprodukte kann man bei dieser Methode etwas über die Struktur der durch Enolisierung entstandenen Körper aussagen.

Mit viel geringeren Versuchsfehlern behaftet als die chemischen sind aber im allgemeinen die physikalischen Methoden, zumal man bei ihnen den Körper keinen Veränderungen zu unterwerfen braucht. Da diese Methoden sich indessen auf die Kenntnis der Eigenschaften von chemisch bereits genau bestimmten Substanzen aus möglichst ähnlichen Körperklassen gründen, so hängt ihre Zuverlässigkeit davon ab, ob man genügend umfangreiches Material zum Vergleich herbeischaffen kann. Immerhin haben die Methoden der Molekularrefraktion, -rotation und auch Drudes Methode der elektrischen Schwingungen von bestimmter Periode u. a. schon wesentliche Dienste geleistet[2]).

Wie schon erwähnt, wirken unter anderem Lösungsmittel bereits umlagernd auf tautomere und desmotrope Substanzen ein. Hier ergaben sich Gesetzmäßigkeiten für die wechselseitige Umlagerung, die schon W. Wislicenus beim Studium der Formylphenylessigester formulierte und die von späteren Forschern teils bestätigt, teils freilich auch nicht bestätigt wurden. Auf Grund des damals vorhandenen Materials formulierte H. Stobbe[3]) diese Gesetzmäßigkeiten wie folgt:

„Die Lösungsmittel müssen je nach ihrer Fähigkeit, tautomere Substanzen bei konstanter Temperatur zu isomerisieren, in zwei Hauptgruppen geschieden werden.

Zu der ersten gehören vornehmlich die sauerstoffhaltigen (Wasser, Alkohol usw.), also diejenigen mit dissoziierenden Eigenschaften. Sie bewirken und beschleunigen sowohl die Enolisierung neutraler Ketoformen, als auch die Ketosierung acider Enolformen, ohne daß sie nachweislich mit dem gelösten Stoffe zu einer chemischen Verbindung zusammentreten. Ihre Wirkung muß also als katalytische angesehen werden.

---

[1]) Liebigs Ann. **405**, 295 (1914). — [2]) Eine Zusammenstellung der Methoden findet sich in W. Wislicenus' Vortrag „Über Tautomerie", l. c., S. 232. — Vgl. weiter Liebigs Ann. **291**, 176; Brühl, ebenda, S. 271 (1896) und Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 1 (1897); L. Knorr, Liebigs Ann. **306**, 342 (1899). — [3]) Liebigs Ann. **326**, 359 f. (1903).

In der zweiten Gruppe finden wir die sauerstofffreien (Chloroform, Benzol usw.), also diejenigen mit sehr geringer dissoziierender Kraft. Ihre tautomerisierende Wirkung ist außerordentlich schwach. Sie sind in den einzelnen Fällen nicht nur nicht Beschleuniger, sondern im Gegenteil Konservierungsmittel für den jeweiligen Zustand einer tautomeren Substanz, vielleicht sogar Verzögerer der Umlagerungsreaktion, d. h. also Katalysatoren im negativen Sinne [1]."

Besonders merkwürdig und charakteristisch für die tautomeren und desmotropen Substanzen blieb, wie gesagt, die Tatsache, daß sie sich sehr leicht wechselseitig in Lösungen und Schmelzflüssen umwandeln können, und das weckte Erinnerungen an C. Laars Schwingungshypothese. Die Experimentaluntersuchungen ergaben zudem, daß diese gegenseitigen Umlagerungen mehr oder weniger rasch stattfinden und schließlich zu einem Gleichgewichtszustand führen. Dies forderte dazu auf, den Prozeß vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie aufzufassen und sich den Gleichgewichtszustand dynamisch vorzustellen: Wenn die Moleküle sowohl der Keto- wie der Enolform sich in fortwährender Umwandlung befinden, so herrscht dann Gleichgewicht, wenn in der Zeiteinheit ebensoviel Keto- in Enolform verwandelt wird wie umgekehrt.

Über die Geschwindigkeit dieser Umwandlung hatte man zuerst nur qualitative Anhaltspunkte gewonnen. Erst O. Dimroth [2]) versuchte im Jahre 1904 quantitative Messungen über die Geschwindigkeit der gegenseitigen Umlagerung zu machen. Er hatte bei der Kondensation von Diazobenzolimiden mit Malonester Triazolderivate erhalten, von denen er damals annehmen mußte, daß sie in desmotropen Formen, wie z. B.

```
              C6H5                            C6H5
               |                               |
               N                               N
          HOC /  \ N                      O=C /  \ N
             ||   ||        und              |    ||
     CH3O2CC ------ N                 H       |    ||
                                 CH3O2C >C ------ N
```

auftraten. Von diesen vermeintlichen Desmotropen waren die Ketoformen stets völlig neutral, die Enolformen aber hinreichend stark sauer, um eine Lösung von Jodkalium und jodsaurem Kalium so zu zersetzen, daß genau auf ein Äquivalent Säure ein Atom

[1]) Die Aufzählung der einzelnen Fälle erfolgt l. c. — [2]) Liebigs Ann. 335, 1 (1904); 338, 143 (1905).

Jod in Freiheit gesetzt wurde. Da bei dieser Methode nur neutrale Reagenzien zur Verwendung kommen, war jeder störende Einfluß ausgeschlossen, und Dimroth konnte während des Umlagerungsprozesses in jedem Augenblick quantitativ feststellen, welche Menge Enolform vorhanden war. So gelang es, den Umlagerungsprozeß nach den Gesetzen der Reaktionsgeschwindigkeit zu verfolgen. Es ergab sich, daß die Umlagerung nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen verläuft.

Nun zeigte Dimroth, wie man auf Grund der kinetischen Molekularhypothese aus den Konstanten der Reaktions(Umlagerungs-)geschwindigkeit berechnen kann, in welcher Zeit sich 1 Mol. Keton in Enol umlagern und wieder in Keton zurückverwandeln kann, in welcher Zeit also eine Schwingung (Oszillation) des Wasserstoffatoms* im Sinne Laars:

```
 R              R              R
 |              |              |
 C=O            COH*           C=O
 |      ——>     ||     ——>     |
 CH*            C              CH*
/  \           / \            /  \
R   R'        R   R'         R    R'
Keto    ——>    Enol    ——>    Keto
```

stattfindet. Später fand dann Dimroth, daß die obigen Isomeren nicht im Verhältnis der Keto-Enol-Desmotropie stehen, sondern im Sinne der folgenden Formeln:

```
              C6H5              CO.NHC6H5
              |                 |
              N                 |  N
            /   \       und     C< ||
        HOC       N             |  N
          ||      ||            |
   CH3O2CC ————— N              CO2CH3
```

daß also die Wanderung des Wasserstoffatoms hier von einer Ringöffnung und Ringschließung begleitet ist.

Nach Dimroths Untersuchungen wandelt sich in alkoholischer Lösung bei 25° in einer Minute stets der 190. Teil aller Moleküle des Phenyloxytrianolesters und der 28500. Teil der Diazoester-Moleküle in die entgegengesetzte Form um. Eine Oszillationsperiode, d. h. die Zeit, die durchschnittlich vergeht, bis 1 Mol. die Umlagerung und Rückverwandlung:

Oxytriazol ——> Diazoester ——> Oxytriazol

erlitten hat, berechnet sich daraus zu 20 Tagen.

Man hat Dimroths Ableitungen neuerdings auf den Acetessigester übertragen. Acetessigester ist ein Gemisch von β-Oxykrotonsäureester $CH_3.C(OH){=}CH.COOC_2H_5$ (Enol) und Acetylessigester $CH_3.COCH_2.COOC_2H_5$ (Keton) im Gleichgewicht. Jede dieser Verbindungen hat man kürzlich rein oder fast rein gewinnen können. Läßt man nun die reinen Verbindungen bei Zimmertemperatur stehen, so lagert sich allmählich von selbst Enol in Keton und Keton in Enol um und es resultiert nach einiger Zeit aus beiden ein Gemisch, das nach Kurt H. Meyer[1]) 7,4 Proz. Enol und 92,6 Proz. Keton enthält. Es ist das eben der gewöhnliche Acetessigester im Gleichgewichtszustand. Auf Grund der kinetischen Molekularhypothese erklärt man sich das so, daß sich fortwährend Keton in Enol und Enol in Keton verwandelt. Beim Gleichgewicht aber wird in bestimmter Zeit ebensoviel Keton in Enol wie Enol in Keton verwandelt. Aus der Tatsache, daß im Gleichgewichtszustand viel Keton und wenig Enol vorhanden ist, kann man schon schließen, daß die Umlagerung von Enol in Keton rascher erfolgt als die von Keton in Enol. Man hat nun diese Geschwindigkeiten unter den verschiedensten Bedingungen genau bestimmt[2]) und z. B. für Lösungen in Äthylalkohol bei 0° folgende Geschwindigkeitskonstanten gefunden: Für die

Umlagerung von Enol in Keton ist die Geschwindigkeitskonstante $k_1 = 0{,}077$, für die

Umlagerung von Keton in Enol ist die Geschwindigkeitskonstante $k_2 = 0{,}0105$.

Diese Zahlen besagen uns, daß sich bei 0° in äthylalkoholischer Lösung 0,077 des vorhandenen Enols, das ist 7,7 Proz in Keton, und gleichzeitig 0,0105 oder 1,05 Proz. Keton in Enol umwandeln. Von $\frac{100}{7}$, das ist rund 13 Mol., β-Oxykrotonsäureester isomerisiert sich je eines zum Acetylessigester und in der gleichen Zeit werden von $\frac{100}{1{,}05}$ oder 95 Acetylessigestermolekülen je eines in β-Oxykrotonsäureester verwandelt. Jedes Ketonmolekül hat alle 95 Minuten

[1]) Kurt H. Meyer und Kappelmeier, Ber. 44, 2720 (1911); L. Knorr fand nach einer optischen Methode 2 Proz. Enol und 98 Proz. Keton, doch hielt Kurt H. Meyer nach einer erneuten Untersuchung mit Francis G. Willson (Ber. 47, 837 [1914]) sein Resultat aufrecht. — [2]) Kurt H. Meyer, Liebigs Ann. 380, 239 (1911).

einmal Aussicht Enol zu werden und umgekehrt ein Enolmolekül alle 13 Minuten einmal sich in Keton zu verwandeln. Es werden also im Durchschnitt 108 Minuten vergehen bis die Umwandlung:

Keto ⟶ Enol ⟶ Keto

stattgefunden, bis das Wasserstoffatom die oben angeführte Oszillation durchgemacht hat. Für wässerige Lösungen berechnet sich die Dauer einer solchen Schwingung zu 100 Minuten, für den flüssigen Acetessigester aber zu 24000 Minuten oder 17 Tagen.

Diese Zahlen stehen im Widerspruch mit unseren Vorstellungen von der intramolekularen Atombewegung im Sinne der kinetischen Gastheorie. Sie sind denn auch nur als die Zeiten aufzufassen, in denen extreme Überschreitungen der „mittleren Weglänge" stattfinden, und O. Dimroth[1]) äußert sich darüber wie folgt: „Wie in der kinetischen Gastheorie angenommen wird, daß die Weglängen, welche die einzelnen Gasmoleküle zurücklegen, untereinander verschieden sind und von der „mittleren Weglänge" oftmals sehr erheblich abweichen, so wird man auch dem tautomeren Wasserstoffatom fortgesetzte periodische Bewegungen an dem ihm zugehörigen Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffatom zuschreiben, wobei die Strecke, um welche es sich von seinem Bindungsorte entfernt, nicht bei allen Molekülen die gleiche ist. Durchschnittlich wird dieselbe kleiner, meist erheblich kleiner sein, als die Entfernung des Kohlenstoffatoms vom Sauerstoffatom. Zuweilen wird aber die „mittlere Weglänge" so weit überschritten, daß diese ganze Strecke durchlaufen wird." Dies verursacht dann jedesmal eine Umlagerung von Enol in Keton oder Keton in Enol und findet, wie wir sahen, in der alkoholischen Lösung bei 0° alle 13 bzw. 95 Minuten statt.

Da das Umlagerungsbestreben als eine wesentliche Eigenschaft auf dem Gebiete der Tautomerie und Desmotropie erkannt ist, so sollte man bei allen neuen diesbezüglichen Entdeckungen solche Messungen der Reaktionsgeschwindigkeit stets versuchen und die Methodik derselben bereichern. Mit Recht sagt Dimroth[2]), l. c.: „Zur exakten Beschreibung einer desmotropen Verbindung gehört also die Kenntnis, in welcher Zeit das Gleichgewicht erreicht wird und in welchem Mengenverhältnis sich dann die Isomeren befinden. Die dafür maßgebende Gleichgewichts-

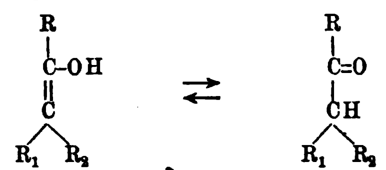
---

[1]) Liebigs Ann. 335, 17—18 (1904). — [2]) Ebenda, 335, 5 (1904).

konstante ist aber nichts anderes als das Verhältnis der Umlagerungsgeschwindigkeiten der beiden Formen." Ja, **Dimroth** meint, daß die überraschend große Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, die bei Tautomerie und Desmotropie zutage tritt, im wesentlichen darauf beruht, daß die Umwandlungsgeschwindigkeiten alle möglichen Werte annehmen können. „Lagert sich der erste Stoff mit viel größerer Geschwindigkeit in den zweiten um, als die Rückumwandlung erfolgt, so tritt das Gleichgewicht völlig zurück. Man hat dann die Erscheinung der Pseudomerie. — Besitzen die beiden Isomeren annähernd gleiche und sehr große Umwandlungsgeschwindigkeiten, so führt das zu einem Zustande, der sich mit dem Bilde decken würde, das C. **Laar** in seiner Oszillationshypothese entworfen hat. Aber ebensogut ist eine Gleichgewichtslage möglich, bei welcher die gegenseitige Umlagerung der Isomeren eine außerordentlich langsame und träge ist[1])."

Bei den wechselseitigen Umlagerungen tautomer reagierender Substanzen ist es bemerkenswert, mit welcher Leichtigkeit diese Umwandlungen z. B. in Lösungsmitteln stattfinden und wie geringfügig die Einflüsse sind, welche die vorwiegende Entstehung der einen oder anderen Form bedingen. **Die Frage, wodurch diese Umlagerungen hervorgerufen werden und welches der Mechanismus derselben ist**, erscheint daher von ganz besonderem Interesse. Es seien deshalb die verschiedenen Ansichten über diese Frage hier kurz mitgeteilt[2]).

1. Die einfachste Annahme ist die, **daß das ganze Molekül des Enols sich unter Wanderung des Wasserstoffs in die Ketonform umlagert** und umgekehrt:



[1]) Liebigs Ann. **335**, 5—6 (1904). — [2]) Vgl. **Knorr**, Ber. **28**, 708, Anm. (1895); **30**, 2388 (1897); Liebigs Ann. **293**, 34, 100 (1896); **306**, 342 (1899). **Wislicenus**, Liebigs Ann. **291**, 176 (1896) und in **Ahrens'** Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **2**, 230 (1898). **Brühl**, Ber. **32**, 2326 (1899); Zeitschr. f. phys. Chem. **30**, 38 (1899). **Lapworth** und **Hann**, Journ. chem. Soc. **81**, 1508 (1902); **85**, 48, Anm. (1904). **Dimroth**, Liebigs Ann. **335**, 1 (1904); **338**, 143 (1905) und Zeitschr. f. Elektrochem. **11**, 137 (1905). **Michael** u. **Hibbert**, Ber. **41**, 1080 (1908).

Dabei ist vorausgesetzt, daß die Loslösung des Wasserstoffatoms bei der Enolform und seine Wiederanlagerung an die Ketonform mit elektrolytischer Dissoziation nichts zu tun hat. Hier liegt eine monomolekulare Reaktion vor.

2. Weit verbreitet war dann eine Annahme, nach der die Umlagerung durch eine abwechselnde Anlagerung und Abspaltung von Wasser bewirkt werden sollte, wie es z. B. durch folgendes Schema ausgedrückt wird:

$$\begin{matrix} R \\ | \\ C\text{-}OH \\ \| \\ C \\ R_1 \diagup \; \diagdown R_2 \end{matrix} + H_2O \rightleftarrows \begin{matrix} R \\ | \\ C{<}^{OH}_{OH} \\ | \\ CH \\ R_1 \diagup \; \diagdown R_2 \end{matrix} \rightleftarrows H_2O + \begin{matrix} R \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH \\ R_1 \diagup \; \diagdown R_2 \end{matrix}$$

Dies müßte sich experimentell feststellen lassen.

3. Die elektrolytische Dissoziation ist die Ursache der Umlagerung tautomerer Substanzen. Die Tatsache, daß tautomere Substanzen häufig entstehen, wenn Lösungen der Natriumsalze mit Halogenalkylen reagieren, brachte bereits H. Goldschmidt 1890 auf den Gedanken, daß in solchen Fällen Ionen die Umlagerung hervorrufen, und gemeinsam mit A. Meissler sprach er den Satz aus: „Bei Reaktionen tautomerer Verbindungen, welche sich unter dem Einfluß von Elektrolyten vollziehen, werden die Atomverschiebungen durch die freien Ionen veranlaßt[1].“ Bald fanden P. Walden[2]) und Mulliken[3]), daß einige der von ihnen entdeckten tautomeren Substanzen als solche oder in Form von Salzen Elektrolyte darstellen, und 1895 wies Knorr[4]) beim Studium des tautomer reagierenden Phenylmethylpyrazolons auf die Bedeutung der Ansicht hin, daß die elektrolytische Dissoziation die Ursache der Verschiebung des Wasserstoffs bei tautomeren Substanzen ist.

In der Tat erschien dieser Gedanke im höchsten Grade verlockend, zumal damit für die überraschend leichte Umwandlung der Enol- in die Ketoformen ein Grund gefunden war. Folgende Diskussion dieses Grundgedankens hat Dimroth noch unter der Voraussetzung angestellt, daß seine Isomeren desmotrope Triazolderivate wären.

---

[1]) Ber. 23, 257 (1890). — [2]) Ber. 24, 2025 (1891). — [3]) Amer. chem. Journ. 15, 523 (1893). — [4]) l. c.

A. Die Wasserstoffionen sind nicht von Einfluß, vielmehr lagert sich das Anion des Enols durch Bindungswechsel in das Anion des Ketons um:

$$\left(\begin{array}{c} R \\ | \\ C\text{-}O\text{-} \\ \| \\ C \\ R_1 \quad R_2 \end{array}\right)' \rightleftarrows \left(\begin{array}{c} R \\ | \\ C{=}O \\ | \\ C\text{-} \\ R_1 \quad R_2 \end{array}\right)'$$

Diese Ansicht könnte nur zutreffen, wenn die Umlagerungsgeschwindigkeit proportional der jeweiligen Konzentration der Anionen wäre.

B. Die Wasserstoffionen sind von Einfluß.

a) Wasserstoffion und Anion setzen sich zu undissoziiertem Ketonsäureester um[1]:

$$\left(\begin{array}{c} R \\ | \\ C\text{-}O\text{-} \\ \| \\ C \\ R_1 \quad R_2 \end{array}\right)' + H^{\cdot} \rightleftarrows \begin{array}{c} R \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH \\ R_1 \quad H_2 \end{array}$$

Diese Erklärung kann für allelotrope Gemische nicht zutreffen, denn die Umwandlung der Desmotropen ist reziprok und die Ketoformen sind neutrale Verbindungen. Es müßte ein elektrisch neutraler Körper elektrolytisch dissoziieren.

b) Die Wasserstoffionen wirken gleichsam katalytisch[2]. Unter ihrem Einfluß entstehen aus Enolionen durch Bindungswechsel Ketonanionen und umgekehrt:

$$\left(\begin{array}{c} R \\ | \\ C\text{-}O\text{-} \\ \| \\ C \\ R_1 \quad R_2 \end{array}\right)' + H^{\cdot} \rightleftarrows \left(\begin{array}{c} R \\ | \\ C{=}O \\ | \\ CH\text{-} \\ R_1 \quad R_2 \end{array}\right)' + H^{\cdot}$$

Dann wäre der Umlagerungsprozeß eine bimolekulare Reaktion. Nach welchem Schema die Umlagerung von Desmotropen verläuft, das muß natürlich in jedem Falle durch besondere Untersuchungen festgestellt werden. —

[1]) Brühl, Ber. 32, 2329 (1899); siehe auch Lapworth, Journ. chem. Soc. 81, 1509 (1902). — [2]) Über die energetischen Verhältnisse einer solchen Annahme siehe K. Schaum, Ber. 31, 1964 (1898).

Zu den interessantesten und am meisten studierten tautomeren Substanzen gehört der **Acetessigester**.

Geuther, der diesen Körper zuerst aus Essigester und Natrium gewann, erteilte ihm die Formel eines Oxykrotonsäureesters:

$$CH_3.\overset{OH}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5,$$

um es verständlich zu machen, daß er mit Natrium ein Salz bildet. **Claisen** fand später, daß man auch aus Natriumalkoholat und Essigester den Acetessigäther herstellen kann und interpretierte diese Bildungsweise im Sinne der **Geuther**schen Formel durch folgende Gleichungen:

$$CH_3.C\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix} + NaOC_2H_5 = CH_3.C\!\begin{smallmatrix}\nearrow ONa\\ - OC_2H_5\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix}$$

$$CH_3.\overset{ONa}{\overset{|}{C}}<\boxed{\begin{smallmatrix}OC_2H_5 \\ OC_2H_5\end{smallmatrix} + \begin{smallmatrix}H\\H\end{smallmatrix}}CH.COOC_2H_5 = 2\,C_2H_5OH + CH_3.\overset{ONa}{\overset{|}{C}}=CH.COOC_2H_5 \text{ [1]}.$$

Indessen war diese Oxyketonsäureformel besonders im Anfang absolut ungeeignet, die Reaktionen des Acetessigesters zu erklären. Als man z. B. auf Natracetessigester Jodmethyl einwirken ließ, entstand ein methylierter Acetessigester, in dem aber das Methyl nicht, wie nach der Oxyketonsäureformel zu erwarten war, am Sauerstoff saß, sondern am Kohlenstoff. Alle Reaktionen deuteten darauf hin, daß dem methylhaltigen Acetessigester die Formel:

$$CH_3.CO.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}HCOOC_2H_5$$

zukam, die sich also von der Formel eines wirklichen Acetylessigesters ableitete. Mit der Formel:

$$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$$

standen denn auch lange Zeit so gut wie alle Reaktionen des Acetessigesters im Einklang, zumal man angenommen hatte, daß

---

[1]) Eine andere Formulierung, bei der ein Zwischenprodukt ketenoider Struktur angenommen wird, hat neuerdings G. **Schroeter** [Ber. **49**, 2706 (1916)] gegeben:

$$CH_3.C\!\begin{smallmatrix}\nearrow O\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix} \xrightarrow{Na} CH_2=C\!\begin{smallmatrix}\nearrow ONa\\ \searrow OC_2H_5\end{smallmatrix} + CH_3COOC_2H_5$$

$$\rightarrow CH_3.C\!\begin{smallmatrix}\nearrow ONa\\ - OC_2H_5\\ \searrow CH_2CO_2C_2H_5\end{smallmatrix} \xrightarrow{-C_2H_5OH} CH_3.C\!\begin{smallmatrix}\nearrow ONa\\ \searrow CH.COOC_2H_5\end{smallmatrix}$$

im Natracetessigester das Natrium am Kohlenstoff sich befindet, daß ihm also folgende Formel zukommt:

$$CH_3.CO.\underset{\displaystyle Na}{\underset{|}{C}}HCOOC_2H_5.$$

Allmählich wurden indessen auch Derivate des Acetessigesters bekannt, die sich von der Oxykrotonsäureformel ableiteten. Bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf Natracetessigester z. B. entstand vorzugsweise die Verbindung:

$$CH_3.\overset{\displaystyle OCOOC_2H_5}{\overset{|}{C}}{=}CH{-}COOC_2H_5$$

und neben dieser, freilich in geringer Menge, der isomere, eigentlich erwartete Acetylmalonsäureester:

$$CH_3.CO.\overset{\displaystyle COOC_2H_5}{\overset{|}{C}}HCOOC_2H_5.$$

Damit war unzweideutig nachgewiesen, daß der Acetessigester im Sinne zweier Formeln Derivate bilden kann, daß er somit eine tautomere Substanz ist. Wieder erhob sich der Streit, ob im Acetessigester das eine Wasserstoffatom in einem solchen Zustande der Schwingung sich befindet, daß die Verbindung im Sinne beider Formeln zu reagieren vermag, oder ob dem Körper nur eine Konstitutionsformel zukomme, die er intermediär mit einer isomeren vertauscht, wenn er nach dieser Derivate bildet. Neue eifrige Vorkämpfer entstanden der Oxykrotonsäureformel im Sinne der letzteren Auffassung, und von der Art, wie man auf Grund dieser Formel die Bildung eines am Kohlenstoff methylierten Derivates erklären kann, sei nur die Ansicht Nefs mitgeteilt, obwohl sie nicht allgemein angenommen ist. Danach addiert Natracetessigester zunächst Jodmethyl:

$$CH_3.\overset{\displaystyle ONa}{\overset{|}{C}}{=}CH.COOC_2H_5 + JCH_3 = CH_3.\overset{\displaystyle ONa\ \ J\ CH_3}{C}{-}CH{-}COOC_2H_5.$$

Dies Additionsprodukt ist indessen unbeständig und zerfällt sofort wieder im Sinne der Gleichung:

$$CH_3.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle O\,\boxed{Na\ J}}{C}}{-}CHCOOC_2H_5 = NaJ + CH_3.\overset{\displaystyle O}{\overset{\|}{C}}{-}\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H{-}COOC_2H_5.$$

Solche Additionsprodukte ließen sich nun nicht fassen, und in Fällen, wo man neuerdings glaubte, sie gefaßt zu haben, zeigte es sich, daß an ihrer Stelle kolloidale Halogennatriumverbindungen vorliegen[1]).

1901 gelang der erlesenen Experimentierkunst L. Claisens und seiner Schüler[2]), solche Reaktionsbedingungen aufzufinden, daß man es ganz nach Belieben in der Hand hat, bei der Einwirkung von Säurechloriden auf Acetessigester einerseits am Sauerstoff, andererseits am Kohlenstoff acylierte Derivate herzustellen. Säurederivate des Oxykrotonsäureesters erhält man so gut wie ausschließlich beim Behandeln des Acetessigesters mit Säurechloriden und Pyridin. Am Kohlenstoff acylierte Acetessigester bilden sich, wenn man statt Pyridin Natriumalkoholat verwendet. Nun zeigte es sich aber, daß auch gewisse acylierte Oxykrotonsäureester ohne sehr energische Reagenzien in die acylierten Acetessigester verwandelt werden können, z. B.:

$$CH_3.\overset{\overset{OCOCH_3}{|}}{C}{=}CHCOOC_2H_5 \longrightarrow CH_3.\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}\overset{\overset{COCH_3}{|}}{C}H{-}COOC_2H_5.$$

Diese Verwandlung erfolgt schon beim Erwärmen des O-Acylderivates mit trockenem Kaliumcarbonat oder besser mit dem Kaliumsalz des Acetessigesters, welches letztere sich denn auch von wesentlichem Einfluß auf die Reaktion erwies.

Durch diese Reaktion ist es nun höchstwahrscheinlich, daß bei der Acylierung des Acetessigesters primär stets O-Acylderivat entsteht, das sich unter dem Einfluß von Natriumacetessigester dann sekundär zum C-acylierten Ester umwandelt. Damit war denn auch eine neue Grundlage gegeben, die Alkylierung des Acetessigesters am Kohlenstoff, ausgehend von der Oxykrotonsäureformel, zu geben: Zunächst würden sich Natriumoxykrotonsäureester und Jodäthyl nach folgender Gleichung umsetzen:

$$CH_3.\overset{\overset{O\boxed{Na + J}C_2H_5}{|}}{C}{=}CH.COOC_2H_5 = NaJ + CH_3.\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}{=}CH.COOC_2H_5.$$

Dann müßte sich unter dem Einfluß des Natracetessigesters der äthylierte Oxykrotonsäureester in α-Äthylacetessigester umlagern:

$$\underset{I}{CH_3.\overset{\overset{OC_2H_5}{|}}{C}{=}CH.COOC_2H_5} \longrightarrow \underset{II}{CH_3.CO.\overset{\overset{C_2H_5}{|}}{C}H.COOC_2H_5}$$

---

[1]) Michael, Ber. 38, 3217 (1905) und C. Paal, Ber. 39, 1436 (1906). — [2]) Ebenda 33, 1242, 3778 (1901).

Nun war es Claisen gelungen, aus Acetessigester und Orthoameisensäureester den β-Äthoxykrotonsäureester I darzustellen. Indessen gelang es unter den bisher in Betracht kommenden Bedingungen noch nicht, die obige Umlagerung für sich zu bewerkstelligen. Ebensowenig war es möglich, den β-Methoxykrotonsäureester:

$$CH_3.\overset{\overset{OCH_3}{|}}{C}{=}CH.COOC_2H_5$$

in α-Methylacetessigester umzulagern. Darum ist der oben aufgeführte Verlauf der Alkylierung des Acetessigesters noch keineswegs bewiesen[1]).

Dem Natriumsalz des Acetessigesters erteilt man heute allgemein die Formel eines Natriumoxykrotonsäureesters:

$$CH_3.\overset{\overset{ONa}{|}}{C}{=}CH.COOC_2H_5.$$

Den Acetessigester selbst sieht man als ein Gemisch von Oxykrotonsäureester und Acetylessigester an, das sich in einem Gleichgewichtszustande befindet:

$$CH_3.\overset{\overset{OH}{|}}{C}{=}CH.COOC_2H_5 \rightleftarrows CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5.$$

In der Tat ließ sich das neuerdings einwandfrei beweisen. Nach vorhergehenden Arbeiten von Stobbe[2]) und A. Hantzsch[3]) ist nun an demselben Orte, an dem der Acetessigester 1863 entdeckt wurde, auch seine Zerlegung in die zwei Desmotropen geglückt. In einer ausgezeichneten Experimentaluntersuchung gelang es L. Knorr[4]) mit seinen Schülern O. Rothe und H. Averbeck, aus dem gewöhnlichen Acetessigester (wir wollen ihn mit Knorr den „Gleichgewichtsester" nennen) die Keto- und die Enolform zu isolieren. Erstere gewann er dadurch, daß er eine konzentrierte Lösung von gewöhnlichem Acetessigester in Äther, Alkohol, Hexan und anderen Lösungsmitteln auf —78° abkühlte. Dabei schied sich der Ketoacetessigester in reiner Form kristallisiert aus. Um den Enolester zu erhalten, zersetzten sie Natracetessigester mit trockenem Chlorwasserstoff bei —78°. Die Eigenschaften

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **45**, 3157 (1912). — [2]) Ann. **352**, 132 (1907). — [3]) Ber. **43**, 3049 (1910); **44**, 1773 (1911). — [4]) Ber. **44**, 1147 (1911).

des Keto- und Enolesters, sowie der allelotropen Mischung beider, des Gleichgewichtsesters, seien nebeneinander gestellt:

$CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5$ wahrer Acetylessigester Ketoform.	$CH_3.C(OH)=CH.COOC_2H_5$ vermutlich: $HC.COOC_2H_5$ $\Vert$ $CH_3C.OH$ β-Oxykrotonsäureester Enolform.	Gleichgewichtsester. (Käuflicher Acetessigester.)
Kristallisiert aus konz. Lösungen in Äther oder Ätheralkohol bei —78° in langen Kristallnadeln, die bei —39° schmelzen.	Bei —78° ist er ein farbloses Öl von kräftigem, angenehmem Fruchtgeruch. In flüssiger Luft erstarrt er zu einer glasigen, bald kristallinisch werdenden Masse.	Flüssig.
Destilliert bei 2 mm Druck bei 40—41°.	Destilliert unverändert in starkem Vakuum, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet. Siedep. = 33°.	Siedet unter 2 mm Druck bei 39—40°.
$n_D^{10} = 1{,}4225$.	$n_D^{10} = 1{,}4480$. $d_4^{10} = 1{,}0119$.	$n_D^{10} = 1{,}423—1{,}4232$.
Reagiert bei —40° in ätherischer Lösung nicht sofort mit Eisenchlorid. (Dies wirkt stark umlagernd auf den Ketoester.)	Reagiert bei —78° sofort mit Eisenchlorid.	Reagiert bei —40° sofort mit Eisenchloridlösung.
Reagiert nicht momentan mit Brom.	Reagiert momentan mit Brom.	
Bleibt, wenn katalytische Einflüsse ferngehalten werden, bei —78° lange Zeit unverändert. Bei Zimmertemperatur lagert er sich erst nach Wochen und Monaten in den Gleichgewichtsester um.	Bleibt, wenn katalytische Einflüsse ferngehalten werden, bei —78° lange Zeit unverändert. Bei Zimmertemperatur macht sich die Umlagerung in die Ketoform aber bald bemerkbar und die reinsten Präparate sind in 10—14 Tagen in den Gleichgewichtsester umgewandelt.	

Man sieht, daß Keto- und Enolester sich unter anderem erheblich durch ihren Brechungsexponenten für Natriumlicht n_D unterscheiden. Knorr und seine Mitarbeiter stellten deshalb Mischungen bestimmter Mengen Keto- mit Enolform her und bestimmten deren Brechungsexponenten für die Wellenlänge D bei 10° C. Sie erhielten folgende Werte:

Enol Proz.	n_D^{10}	Enol Proz.	n_D^{10}
0	1,4225	50	1,4352
2	1,4230	75	1,4417
25	1,4287	100	1,4480

Da der gewöhnliche Acetessigester bei 10° einen Brechungsexponenten $n_D^{10} = 1{,}423$ zeigt, so schlossen Knorr und seine Mitarbeiter, daß er 2 Proz. Enol- und 98 Proz. Ketoform enthält, daß er somit ein allelotropes Gemisch beider ist.

Zu etwas anderen Resultaten kam Kurt H. Meyer[1]). Er hatte gefunden, daß von den gut untersuchten desmotropen Körpern nur die Enolform in alkoholischer Lösung momentan mit Brom reagiert, nicht aber die Ketoform. Analog war es bei den desmotropen Formen des Acetessigesters. Meyer arbeitete daraufhin ein maßanalytisches Verfahren aus, nach dem er Gemische von Keto- und Enolform mit Brom in alkoholischer Lösung titrierte. Bei dieser Methode sind indessen viele Fehlerquellen eingeschlossen, auf die kurz hingewiesen werden muß. Gewöhnlicher Acetessigester ist, wie gesagt, ein Gemisch von Keto- und Enolform im Gleichgewicht. Löst man dies Gemisch in einem Lösungsmittel, so vermag dies Lösungsmittel je nach seiner Natur das Gleichgewicht mehr oder weniger zu verschieben, so daß die Lösung dann eine ganz andere Verteilung von Keto- und Enolform hat, wie der nicht gelöste Ester. Ferner vermag das Brom schon für sich den Keto- in den Enolester umzulagern und so letzteren zu vermehren. Es gelang nun Kurt H. Meyer und P. Kappelmeier[2]) durch Arbeiten bei niedriger Temperatur, Entfernen des überschüssigen Broms, diese Fehler auf ein Minimum herabzusetzen und die Methode zu großer Genauigkeit auszubilden,

[1]) Ann. 380, 220 (1911); Ber. 44, 2718 (1911). — [2]) Ber. 44, 2718 (1911).

so daß der Fehler nicht mehr als 0,2 Proz. beträgt. Nach Berücksichtigung aller Fehlerquellen fanden sie, daß der gewöhnliche Acetessigester bei Zimmertemperatur 7,4 Proz. Enol enthält. Sie konstatierten also wesentlich mehr Enol als Knorr und seine Schüler, doch zeigte K. H. Meyer in Gemeinschaft mit Francis G. Willson[1]) in einer neuen exakten Untersuchung, daß im Acetessigester sicher über 7 Proz., und zwar genauer 7,4 Proz. Enol enthalten sind. Auch andere Autoren bestätigten dies Resultat, und so nimmt man zurzeit an, daß der Acetessigester ein allelotropes Gemisch von 7,4 Proz. Enol und 92,6 Proz. Keton ist.

Durch Erhitzen verändert sich das Gleichgewicht beim flüssigen Acetessigester kaum[2]). Bis zum Siedepunkt erwärmt und dann untersucht, ergab sich einmal 7,22 Proz., ein zweites Mal 6,93 Proz. Enol. Frisch destillierter Acetessigester enthält dagegen 20 bis 25 Proz. Enol, die sich beim Stehen langsam in die Ketoform umwandeln, bis wieder Gleichgewicht mit 7,4 Proz. Enol vorhanden ist. Eine Veränderung beim Destillieren konstatierten schon früher Schaum und Traube, die fanden, daß frisch destillierter Acetessigester eine andere Dichte und andere Zähigkeit hat wie solcher, der schon einige Zeit stand.

Was nun die Umlagerungsgeschwindigkeit anbetrifft, mit der die Keto- in die Enolform übergeht und umgekehrt, so hat sich übereinstimmend ergeben, daß die Umlagerung von Enol in Keto wesentlich rascher erfolgt als die von Keto in Enol. Als Konstanten für die Ketisierung (k_1) und Enolisierung (k_2) fand Meyer auf Grund der Titrationsmethode $k_1 = 0{,}000\,55$ und $k_2 = 0{,}000\,046$. Daraus berechnet sich die Dauer einer Schwingung Keto ⟶ Enol ⟶ Keto zu 17 Tagen[3]). Das ist so zu verstehen: Das betreffende Wasserstoffatom führt im Molekül natürlich dauernd schnelle Schwingungen aus, die aber in der Regel zu klein sind, um einen Bindungswechsel zu ermöglichen. Durchschnittlich einmal während 17 Tagen werden die Schwingungen beim Wasserstoffatom eines Moleküls groß genug, damit die Umlagerung stattfinden kann.

---

[1]) Ber. 47, 837 (1914). — [2]) Benzoylessigester und Acetylaceton zeigen dagegen einen Temperaturkoeffizienten, d. h. das Gleichgewicht von Keto und Enol wird durch Temperaturveränderung bei ihnen verschoben. Ber. 44, 2732 (1911). — [3]) Liebigs Ann. 380, 285 (1911); Knorr und Mitarbeiter fanden, Ber. 44, 1147 (1911), als Zeit für eine Oszillation $^1/_2$ Jahr.

In wässeriger Lösung beträgt die Dauer einer solchen Schwingung 100 Minuten, in alkokolischer Lösung 108 Minuten. Durch katalytische Einflüsse wird die Umlagerungsgeschwindigkeit bedeutend erhöht.

Wie schon erwähnt, verschiebt sich das Gleichgewicht zwischen Keton und Enol beim Acetessigester, wenn man ihn in einem Lösungsmittel auflöst. Dabei entsteht ein neues Gleichgewicht, das von der Natur des Lösungsmittels, der Temperatur der Lösung, der Löslichkeit und auch von der Konzentration der beiden Formen abhängt [1]).

Auf Grund der optischen Methode fanden Knorr, Rothe und Averbeck bei 15° C folgenden Gehalt an Enol bei einigen Lösungsmitteln [2]):

	Prozentgehalt der Lösung	Enol in Prozenten
Äthyläther	30	11,0
Schwefelkohlenstoff	30	25,0
Chloroform	50	2,0
Petroläther	3	27,5
Hexan	3	31,0

Was die Abhängigkeit des Gleichgewichts von der Konzentration anbetrifft, so fanden Meyer und Kappelmeier folgendes: Bis zu Verdünnungen, die sich mit Hilfe der Titration noch genau untersuchen lassen, ist das Gleichgewicht von der Konzentration abhängig, und zwar nimmt die Menge des Enols mit der Verdünnung zu. Es sei hier nur die Tabelle für Lösungen des Acetessigesters in absolutem Alkohol wiedergegeben [3]).

Prozentgehalt der Lösung an Ester	Prozentgehalt nebenstehender Lösung an Enol	Prozentgehalt der Lösung an Ester	Prozentgehalt nebenstehender Lösung an Enol
65	7,8	11,0	11,6
57	8,1	5,6	12,5
34	8,7	2,2	12,7
25	10,2	9,8	13,2
19	10,8		

[1]) Eine Beziehung zur Dissoziationskonstante konnte nicht beobachtet werden (vgl. l. c., S. 226—227). — [2]) Vgl. auch K. H. Meyer, Liebigs Ann. 380, 226 (1911). — [3]) Lösungen in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Hexan vgl. Ber. 44, 2723. Über die van't Hoff-Dimrothsche Konstante, S. A., 380, 231.

Wie wesentlich nahe verwandte Atomgruppen im Molekül des Acetessigesters das Gleichgewicht beeinflussen können, zeigt folgende Tatsache. Während der gewöhnliche Acetessigester, das acetessigsaure Äthyl, 7,4 Proz. Enol enthält, fand Meyer im acetessigsauren Methyl unter gleichen Bedingungen nur 4 Proz. Enol.

Ebenso wie beim Acetessigester gelang es Knorr[1]) wie Meyer[2]), auch aus Benzoylessigester die Enolform rein abzuscheiden, die bei gewöhnlicher Temperatur fest ist und bei 41° schmilzt. Auch der gewöhnliche Benzoylessigester ist ein allelotropes Gemisch von Keton und Enol, und zwar enthält bei Zimmertemperatur benzoylessigsaures Methyl 16,7 Proz., benzoylessigsaures Äthyl 29,2 Proz. Enol. Beim Erwärmen des Esters vermehrt sich die Menge des Enols. Die Umlagerungsgeschwindigkeit von Enol in Keton und umgekehrt ist von der Größenordnung wie die des Acetessigesters.

In Lösungen verschiebt sich das Gleichgewicht ähnlich wie beim Acetessigester, nur enthalten sie mehr Enol.

In folgender Tabelle sind dann noch die Enolmengen in einigen anderen hierher gehörigen Verbindungen mitgeteilt[3]):

	Enol in Prozenten
Acetessigsaures Methyl	4,4
Methylacetessigsaures Methyl	3,16
Bromacetessigsaures Äthyl	4,0
Acetondicarbonsaures Äthyl	16,8
Acetylaceton[4])	80,4
Benzoylaceton (fest).	98—99

Erwähnt sei noch, daß eine Molekulargewichtsbestimmung des Acetessigesters in Chloroformlösung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung ergab, daß er bei — 62° noch monomolekular ist[5]).

Zur Erkennung der Zusammensetzung von Keto-Enolgemischen wird man jetzt möglichst chemische und physikalisch-chemische

[1]) Ber. 44, 2767 (1911). — [2]) Ber. 44, 2729 (1911). — [3]) An diesen Zahlen werden vermutlich noch kleine Korrekturen angebracht werden. — [4]) Ber. 44, 2771 (1911). — [5]) Stobbe, Liebigs Ann. 352, 147 (1907).

Methoden zusammen anwenden[1]). Von chemischen Methoden hat sich besonders die von Kurt Hans Meyer ausgearbeitete sogenannte „Bromtitrationsmethode“, die wir schon besprachen, vortrefflich bewährt. Von physikalisch-chemischen Methoden setzte sich, dank der exakten Arbeiten von von Auwers und seinen Schülern, die refraktometrische als verwendbarste durch. Diese beiden Methoden führten zudem bei sachgemäßer Anwendung meist zu den gleichen oder ähnlichen Ergebnissen. Daneben bewährte sich von chemischen Methoden die Ozonspaltung von Joh. Scheiber und P. Herold[2]), weil sie in komplizierteren Fällen Anhaltspunkte für die Struktur der durch Enolisierung erhaltenen Produkte zu geben vermag.

XI.

Physikalisch-chemische Einflüsse.

Beziehungen zwischen Physik und organischer Chemie.

In der ersten Hälfte des vorigen Jahrhunderts haben Männer wie Gay-Lussac, Avogadro, Ampère, Faraday, Mitscherlich, Bunsen, Dulong, Petit u. a. sowohl die Chemie als auch die Physik mit bahnbrechenden Entdeckungen bereichert. Die meisten Chemiker jener Zeit waren mit physikalischen Methoden gut bekannt. In dem Maße aber, wie die organische Chemie sich als ungemein entwickelungsfähig zeigte, begann man mehr und mehr dies Gebiet zu bebauen, und es zeigte sich, daß man hier mit relativ sehr wenigen physikalischen Methoden auskam. W. Nernst[3]) hat es in einem Vortrage sehr schön geschildert, wie die physikalischen Apparate damals in den chemischen Laboratorien immer mehr überflüssig wurden und schließlich fast ganz verschwanden. Die organischen Chemiker erkannten im Laufe der oben dargelegten Entwickelung ihrer Wissenschaft, daß der Kohlenstoff mit einer relativ kleinen Anzahl von Elementen eine sehr große Anzahl von

---

[1]) Siehe von Auwers, Zur Spektrochemie und Konstitutionsbestimmung tautomerer Verbindungen, Liebigs Ann. **415**, 169 (1917). — [2]) Ebenda **405**, 295 (1914). — [3]) Die Ziele der physikalischen Chemie. Festrede zur Einweihung des Institute für physikalische Chemie und Elektrochemie zu Göttingen 1896.

Verbindungen zu bilden vermag. Sie erhielten allmählich einen so genauen Einblick in die Moleküle der organischen Verbindungen, daß sie Ort und Funktion eines jeden Atoms im Molekül angeben konnten. So entstanden die Struktur- und Konstitutionsformeln der organischen Verbindungen. Da wies Gust. Wiedemann[1]) 1876 bei seinen magnetischen Untersuchungen von anorganischen Verbindungen darauf hin, daß man durch die physikalische Untersuchungsmethode oft Aufschluß über die Konstitution chemischer Verbindungen erhalten könne, ohne daß durch chemische oder elektrolytische Eingriffe eine Trennung oder Umlagerung der Atome nötig ist. Es hatte sich denn auch schon früh gezeigt, daß gewisse physikalische Eigenschaften organischer Verbindungen in gesetzmäßiger Beziehung zu ihrer Struktur oder Konstitution stehen. Zweifellos hat dies Gebiet noch eine bedeutende Zukunft, denn wo man bisher gesetzmäßige Beziehungen zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften von Verbindungen suchte, fand man, daß sie in größerer Zahl vorhanden sind, als man vermutete.

Zur Einleitung in dies Gebiet müssen wir den Begriff der additiven Eigenschaften kennen lernen. Wenn sich z. B. 2 Atome Kohlenstoff mit 6 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff verbinden, wenn also 1 Mol. C_2H_6O entsteht, so wissen wir, daß das Gewicht dieses Moleküls gleich der Summe der Gewichte der Atome ist, die es zusammensetzen, also abgerundet =

$$2 \times 12 + 6 \times 1 + 1 \times 16 = 46.$$

Dabei ist es einerlei, wie die Atome untereinander gebunden sind. Diese für den Chemiker selbstverständliche Tatsache gibt uns das beste Beispiel für den Begriff der additiven Eigenschaften der Atome. Bei den Homologen des Moleküls C_2H_6O z. B. C_3H_8O, $C_4H_{10}O$ usw. nimmt das Molekulargewicht jedesmal genau um $CH_2 = 14$ zu: Das Gewicht (Masse) ist eine vollkommen additive Eigenschaft der Atome.

Auch andere Eigenschaften der Atome in chemischen Verbindungen hat man schon früh unter dem Gesichtspunkt der Additivität betrachtet. Nehmen wir z. B. statt des Gewichts das Volumen und betrachten wir das Molekularvolumen V, das ist das Volumen in Kubikzentimetern, das ein Grammolekül einer

---

[1]) Über das magnetische Verhalten der chemischen Verbindungen. Dekanatsprogramm der Universität Leipzig 1876. Wied. Ann. 32, 452 (1887).

Verbindung einnimmt (gemessen beim Siedepunkt der Verbindung). Für Fettsäuren ergab sich z. B:

	v	
Ameisensäure. . . .	42	
		22
Essigsäure	64	
		22
Propionsäure	86	
		22
Buttersäure.	108	

Wie beim Gewicht bemerkt man auch hier bei einer Zunahme des Moleküls um CH_2 einen gleichen Zuwachs des numerischen Wertes des Molekularvolumens, also eine additive Eigenschaft. H. Kopp fand, daß auch bei den Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Estern, Aldehyden und Ketonen der Zuwachs des Molekularvolumens für eine CH_2-Gruppe 22 beträgt. Gleichen Unterschieden in der Zusammensetzung (hier CH_2) entsprechen also gleiche Unterschiede im numerischen Wert des Molekularvolumens.

Nun fand Kopp weiter, daß Verbindungspaare wie $C_4H_{10}O$, C_6H_6O, ferner $C_5H_{12}O$, C_7H_8O u. a. das gleiche Molekularvolumen haben. Im Sinne der damaligen Anschauungen konnte man sich denken, daß in solchen Verbindungen 4 Atome Wasserstoff durch 2 Atome Kohlenstoff ersetzt sind. Darum schloß Kopp, daß, wenn in einer Verbindung 2 Atome Wasserstoff durch 1 Atom Kohlenstoff ersetzt werden, das Molekularvolumen unverändert bleibt. Für CH_2 hatte sich der Wert 22 ergeben. Da das Molekularvolumen von 2 Atomen Wasserstoff gleich war dem von 1 Atom Kohlenstoff, so mußte das Atomvolumen des letzteren $\frac{22}{2} = 11$ sein und das Atomvolumen des Wasserstoffs 11 : 2 oder 5,5. In ähnlicher Weise berechnete man die Atomvolumina anderer Elemente und fand sie für O = 7,8, Cl = 22,8, Br = 29,1, J = 39,6 usw.

Nun ließ sich durch einfache Addition der Atomvolumina das Molekularvolumen einer Verbindung bekannter Zusammensetzung berechnen. Das Molekularvolumen der Verbindung C_2H_6O z. B. mußte sein:

$$2 \times 11 + 6 \times 5{,}5 + 1 \times 7{,}8 = 62{,}8.$$

Gefunden wurde 62,3[1]).

Vielfach stimmten in der Tat die so berechneten mit den gefundenen Werten überein, oft stimmten sie aber auch nicht.

[1]) Die Dichte des Alkohols bei seinem Siedepunkt ist 0,73815, folglich ist das Molekularvolumen $= \frac{46}{0{,}73815} = 62{,}32$.

Bei sauerstoffhaltigen Verbindungen ergaben sich zuerst erhebliche Unterschiede zwischen den berechneten und den gefundenen Werten. Für die Valeriansäure $C_5H_{10}O_2$ berechnete sich das Molekularvolumen zu 126,5, die experimentelle Bestimmung ergab den Wert 130,5. Kopp führte diese Abweichungen auf die Art der Bindung des Sauerstoffs in den Molekülen organischer Verbindungen zurück. Er wies nach, daß der Sauerstoff ein ganz anderes Atomvolumen besitzt, wenn er ketonartig (doppelt an Kohlenstoff gekettet), als wenn er als Hydroxyl damit verbunden ist. Im ersteren Fall berechnet sich sein Atomvolumen zu 12,2, im zweiten zu 7,8. In der Valeriansäure, $C_4H_9C{<}^{O}_{OH}$, ist ein Atom ketonartig, das andere hydroxylartig gebunden, und wenn wir unter diesem Gesichtspunkt das Molekularvolumen berechnen, so erhalten wir:

$$5 \times 11 + 10 \times 5{,}5 + 12{,}2 + 7{,}8 = 130,$$

während 130,5 gefunden wurde. Wie beim Sauerstoff ist es auch bei anderen Atomen. Spielen sie in der Konstitution einer Verbindung nicht die gleiche Rolle, sind sie also verschiedenartig gebunden, so hat ihr Atomvolumen einen verschiedenen Wert. Solche Einflüsse, die durch die Konstitution bedingt sind, nennt man konstitutive Einflüsse[1]).

Aus den additiven und konstitutiven Eigenschaften der Atome kann man heutzutage meist in großer Annäherung die numerischen Werte mancher Eigenschaften von Molekülen bekannter Konstitution berechnen. Ja, in manchen zweifelhaften Fällen wird man von verschiedenen Konstitutionsmöglichkeiten diejenige wählen, deren berechneter Wert dem gefundenen am nächsten kommt.

Das geschieht besonders häufig in der „Spektrochemie“, einem Gebiete, das die Beziehungen zwischen Lichtbrechungsvermögen und Konstitution besonders organischer Verbindungen zum Gegenstande hat. Wir müssen es etwas genauer kennen lernen, weil es das am meisten angewendete ist und zur Weiterentwickelung der Theorien wesentlich beigetragen hat.

---

[1]) Eine wichtige Fortbildung dieser Ansichten liegt in den schönen Arbeiten von I. Traube. Leider können sie hier nicht berücksichtigt werden, doch sei auf sie hingewiesen. Zusammenfassung in Ahrens' Samml. chem. u. chem.-techn. Vorträge **4** (1899). Siehe a. Ber. **25**, 2524; **27**, 3173, 3179; **28**, 410, 2722, 2728, 2924, 3292; **29**, 2732; **30**, 265; **31**, 157; **40**, 130, 723, 734.

Die Tatsache, daß ein Lichtstrahl stets aus einer Fortpflanzungsrichtung abgelenkt (gebrochen) wird, wenn er aus einem weniger dichten Medium (z. B. Luft) in ein dichteres (Wasser, Glas usw.) übertritt, ist die Grundlage für die Lehre von der Lichtbrechung. Die verschiedenen Körper haben die Fähigkeit, das Licht verschieden stark zu brechen, haben verschiedene lichtbrechende Kraft. Snellius fand, daß der Sinus des Einfallwinkels (i) zum Sinus des Brechungswinkels (r) für dieselben Substanzen in einem konstanten Verhältnis steht. Dies Verhältnis ist gleich dem Verhältnis der Geschwindigkeiten (v und v_1) des Lichtes in beiden Medien und wird Brechungsindex oder Brechungsexponent (n) genannt.

$$n\,^{1)} = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{v_1}.$$

Auf Grund seiner Emissionshypothese des Lichtes suchte Newton seinerzeit die Beziehungen zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes in verschiedenen Körpern und der stofflichen Beschaffenheit dieser Körper festzustellen. Er gelangte zu dem Resultat, daß das um 1 verminderte Quadrat des Brechungsexponenten als Maß für die Stärke der Lichtbrechung gelten könne. Den Ausdruck $n^2 - 1$ nannte er die lichtbrechende Kraft eines Körpers.

Nun ist die lichtbrechende Kraft eines Körpers abhängig von seinem spezifischen Gewicht, das ist seiner Dichte (d), und zwar so, daß die dichteren Körper in der Regel die stärker brechenden sind. Reduziert man die lichtbrechende Kraft der verschiedenen Körper auf gleiche Dichte, so erhält man den Ausdruck:

$$\frac{n^2 - 1}{d},$$

den Newton das spezifische Brechungsvermögen nannte. Es sollte für jeden Körper eine charakteristische Konstante sein.

Als nun die Undulationstheorie des Lichtes zur Herrschaft gelangt war, zweifelte man an der Richtigkeit der Newtonschen Formel, und Laplace kam zu der Ansicht, daß sie von Temperatur und Dichte abhängig sei, also keine Konstante wäre. Eine

---

[1]) Der Brechungsexponent wird gegen Luft gemessen. Er gibt also an, um wievielmal schneller sich das Licht in der Luft fortpflanzt als in einem Körper. Die übliche Schreibweise $n_D^{20^0}$ besagt, daß der Brechungsexponent bei 20° C für Natriumlicht bestimmt wurde.

experimentelle Untersuchung von Arago und Biot ergab, daß die Newtonsche Formel des spezifischen Brechungsvermögens $\frac{n^2-1}{d}$ für Gase konstante Werte liefere. Für den flüssigen und festen Aggregatzustand wiesen aber Gladstone und Dahle, sowie Landolt[1]) und Wüllner nach, daß obige Formel für verschiedene Temperaturen verschiedene Werte gibt, also keine Konstante ist. Die gleichen Forscher fanden aber[2]), daß eine etwas modifizierte Formel für das spezifische Brechungsvermögen, nämlich $\frac{n-1}{d}$, auch für den flüssigen und festen Aggregatzustand bei allen Temperaturen fast unveränderliche Werte gibt. Dadurch bürgerte sich dieser Ausdruck als eine wichtige physikalische Konstante ein und wird z. B. in England noch heute viel benutzt.

Da die Chemiker ihre Konstanten in der Regel nicht auf die gewöhnliche Masseneinheit, sondern auf das Grammolekül (m) beziehen, so schlug Berthelot vor, statt des spezifischen Brechungsvermögens $\frac{n-1}{d}$ das molekulare Brechungsvermögen $\frac{n-1}{d}m$ den Betrachtungen zugrunde zu legen. Mit dieser Formel wurden die grundlegenden Gesetze abgeleitet, aber heute benutzt man eine andere Formel.

Der Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ war rein empirisch gefunden worden und entbehrte der theoretischen Begründung. Nun kamen auf Grund theoretischer Untersuchungen H. A. Lorentz[3]) und L. Lorenz[4]) unabhängig voneinander zu folgender Beziehung zwischen Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und dem spezifischen Gewicht:

$$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d} = Const.$$

Lorentz war dabei von der elektromagnetischen Lichttheorie ausgegangen, Lorenz von der gewöhnlichen Theorie über die Fortpflanzung des Lichtes.

Dieser Ausdruck stimmte für den gasförmigen Zustand ebenso gut wie die empirische. Er ergab aber auch für den flüssigen und festen Zustand in größerem Intervall konstantere Werte als die alte

---

[1]) Poggend. Ann. 123, 595. — [2]) Ebenda 133, 1. — [3]) Wiedem. Ann. 9, 641 (1880). — [4]) Ebenda 11, 70 (1880).

Formel. Darum werden heutzutage fast alle Untersuchungen auf die **Lorentz-Lorenzsche** Formel des spezifischen Brechungsvermögens bzw. auf die folgende des molekularen Brechungsvermögens oder, wie man kurz sagt, der **Molekularrefraktion** M_λ bezogen:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{m}{d}=M_\lambda.$$

λ bedeutet dabei die Wellenlänge, bei der n bestimmt wurde, denn für die verschiedenen Farben des Lichtes hat der Brechungsexponent n verschiedene Werte. Neuerdings verwendet man zweckmäßig vor oder neben dem gelben Licht der Natriumflamme die gelbe Linie D_3 des Heliumspektrums[1]) oder die Linien α, β, γ des Wasserstoffspektrums für die Bestimmung des Brechungsexponenten und erhält so $M_{He\,D_3}$, M_D bzw. M_α, M_β, M_γ.

Ein Strahlenbündel weißen Lichtes möge durch ein Hohlprisma, das mit Wasser gefüllt ist, gehen. Dann werden die Strahlen verschiedener Wellenlänge, die es zusammensetzen, verschieden stark gebrochen und treten als die Farben Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett in Erscheinung. Die Entfernung von Rot bis Violett hat unter gleichartigen Meßbedingungen für ein und dieselbe Substanz immer die gleiche Größe, für Wasser z. B. 1 cm. Für verschiedene Substanzen ist diese Entfernung verschieden und von deren chemischer Natur abhängig. Unter denselben Meßbedingungen, für die der Abstand von Rot bis Violett gleich 1 ist, wenn das Hohlprisma mit Wasser gefüllt ist, ist er stets gleich 6,5, wenn sich Schwefelkohlenstoff darin befindet. Für jeden chemisch durchaus gleichen Körper hat dieser Abstand, bei völlig gleichen Bedingungen gemessen, stets die gleiche Größe, für verschiedene Substanzen verschiedene Größe. Analog ist es auch mit den Abständen der einzelnen Farben untereinander. Man sagt: die verschiedenen Substanzen haben eine verschieden große **Farbenzerstreuung** oder **Dispersion**. Auch sagt man z. B., Schwefelkohlenstoff hat eine viel stärkere **dispergierende Kraft** als Wasser. Meist mißt man das Dispersionsvermögen eines Stoffes durch die Differenz der Brechungsexponenten roter und violetter Strahlen bekannter Wellenlänge, z. B. der Wasserstofflinien γ (B) und α (H), also $n_\gamma - n_\alpha$.

---

[1]) K. v. **Auwers**, Ber. **49**, 827 (1916).

Auch das Dispersionsvermögen der Stoffe steht mit ihrer Dichte im Zusammenhang. Brühl[1]) fand, daß die Formeln:

$$\frac{n_\gamma^2-1}{(n_\gamma^2+2)d}-\frac{n_\alpha^2-1}{(n_\alpha^2+2)d} = \text{spezifisches Dispersionsvermögen,}$$

$$\left(\frac{n_\gamma^2-1}{n_\gamma^2+2}-\frac{n_\alpha^2-1}{n_\alpha^2+2}\right)\frac{m}{d} = \text{molekulares Dispersionsvermögen}$$

als ein konstantes, von Temperatur, Dichte und Aggregatzustand nahezu unabhängiges Maß der betreffenden Dispersion gelten können. Nach Brühl ist die optische Dispersion eines Körpers eine Eigenschaft, die von der Struktur einer organischen Verbindung in weit höherem Maße abhängig ist als das Brechungsvermögen. Veränderungen in der Struktur, also in den gegenseitigen Bindungen der Atome, zeigen sich meist viel stärker in den Zahlen für die Dispersion als in denen für das Brechungsvermögen organischer Verbindungen. Deshalb findet man in der modernen chemischen Literatur neben den spezifischen und molekularen Refraktionen auch die entsprechenden Dispersionen angegeben. — Für vergleichende Untersuchungen über das Brechungsvermögen verschiedener Körper wird neuerdings von Auwers und Eisenlohr[2]) empfohlen, statt der Molekularrefraktion besser den hundertfachen Wert des spezifischen Brechungsvermögens zu nehmen, den sie mit Σ_α, Σ_D usw. bezeichnen. Dieser Wert soll allein einen richtigen Maßstab für die Bedeutung der beobachteten Exaltationen (siehe später) geben.

Praktische Ausführung: Bei der Bestimmung der Brechungsexponenten n_λ, aus denen die spezifischen und molekularen Refraktionen und Dispersionen berechnet werden, ist es sehr wesentlich, die Temperatur genau konstant zu halten (meist wird 20° gewählt). Am bequemsten und einfachsten verwendet man für farblose oder wenig gefärbte Substanzen ein Pulfrichsches Refraktometer. Es ist besonders in der Zeissschen Ausführung sehr zu empfehlen, weil sich dabei die Temperatur leicht regulieren läßt. Als Lichtquellen dienen besonders Natrium- und Wasserstofflicht (rotes und violettes). Bei konstanter Temperatur muß der abgelesene Winkel konstant bleiben. Wird er z. B. fortwährend größer, so beweist das, daß Polymerisation eintritt, und dann hat natürlich die Bestimmung keinen Wert.

---

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 7, 140 (1891). — [2]) Ber. 43, 809 (1910).

Das spezifische Gewicht oder, was hier dasselbe ist, die Dichte *d* (s. Formel) muß sehr genau bestimmt werden. Am gebräuchlichsten ist hier ein Ostwaldsches Pyknometer, das etwa 3 ccm faßt. Als Temperatur wählt man selbstverständlich die gleiche, bei der auch *n* bestimmt wird. Doch muß die Dichte für Wasser von 4° C angegeben werden, denn auf diese Dichte sind auch die Atomrefraktionen bezogen. Dagegen ist es hier praktisch ziemlich gleichgültig, ob man die Dichte auf den luftleeren Raum bezieht oder nicht (obwohl dies am exaktesten wäre). Auwers und Eisenlohr empfehlen, für das Molekulargewicht nicht die abgerundeten, sondern die auf vier Stellen berechneten Molekulargewichte zu benutzen. Einer eventuell eintretenden Polymerisation wegen sollte zudem immer angegeben werden, ob die Verbindung sofort nach der Reinigung geprüft wurde oder wie lange später[1]).

Analog wie Kopp u. a. beim Molekularvolumen prüfte nun Landolt seit 1864 bei der Molekularrefraktion den Einfluß der Atome im chemischen Molekül. Wird die Brechung des Lichtes nur durch das Gewichtsverhältnis (Masse) der Atome im Molekül bedingt oder ist auch die Art der Zusammenlagerung der Atome von Einfluß? Ist die Molekularrefraktion eine rein additive oder ist sie auch eine konstitutive Eigenschaft?

Landolt fand zunächst, daß isomere Verbindungen nahezu die gleiche Molekularrefraktion besitzen. Dann verglich er die Molekularrefraktion des Glycerins, $C_3H_8O_3$ [34,32][2]), mit der von Mischungen, die ebenfalls die Zusammensetzung $C_3H_8O_3$ haben, wie $C_2H_5OH + HCOOH$ und $CH_3OH + CH_3.COOH$. Auch bei diesen Mischungen fand er fast die gleiche Molekularrefraktion. Die Lichtbrechung schien danach eine additive Eigenschaft der Atome im Molekül zu sein, und darum machte sich Landolt daran, die Atomrefraktionen der Elemente zu bestimmen. Methylalkohol, CH_4O (13,17), und Acetaldehyd, C_2H_4O (18,58), unterscheiden sich in der Zusammensetzung um ein Kohlenstoffatom, und die Differenz der Molekularrefraktionen beider, 5,41, mußte

[1]) Alles Nötige für die praktische Bestimmung der Refraktion und Dispersion findet man in dem Werkchen von W. A. Roth und F. Eisenlohr: „Refraktometrisches Hilfsbuch", Leipzig, Veit u. Co., 1911; s. auch Auwers: „Zur spektrochemischen Praxis", Ber. 51, 1128 (1918). — [2]) Die eingeklammerten Zahlen geben den Wert der Molekularrefraktion an.

die Atomrefraktion des Kohlenstoffatoms sein. Analog ergab sich aus Acetaldehyd, C_2H_4O (18,58), und Äthylalkohol, C_2H_6O (20,7), die Atomrefraktion für Wasserstoff zu 1,06 usw. Das Mittel aus einer großen Anzahl von Versuchen lieferte für die Atomrefraktionen folgende Werte: C = 5; H = 1,3; O = 3.

Als Landolt nun mit Hilfe dieser Zahlen die Molekularrefraktion eines Moleküls durch Addition der Atomrefraktionen berechnete, fand er bei Alkoholen, Äthern und Säuren im ganzen gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell gefundenen Werten. Bei anderen organischen Verbindungen ergaben sich indessen Differenzen, die Landolt zu der Ansicht brachten, daß die Molekularrefraktion doch keine ganz genau additive Eigenschaft wäre. Bei den homologen Reihen fand er, daß die Molekularrefraktion wie das Molekularvolumen mit steigender Kohlenstoffzahl immer zunahm. Bei Alkoholen, Äthern und Säuren entsprach einer Zunahme des Moleküls um CH_2 ein fast konstantes Wachstum der Molekularrefraktion um 7,2.

Landolt und, unabhängig von ihm, Gladstone kamen zu dem Resultat, daß das Brechungsvermögen hauptsächlich durch das Gewichtsverhältnis der Elemente im Molekül bedingt wäre, daß die Atomgruppierung dagegen einen geringen, jedoch oft merklichen Einfluß ausübe. Es sind also sowohl additive als auch konstitutive Einflüsse, die sich bei der Molekularrefraktion geltend machen.

Das Studium der konstitutiven Eigenschaften wurde nun von J. W. Brühl weiter fortgesetzt, und er hat diesen Zweig der Spektrochemie auf eine solche Höhe gebracht, daß ihr Ausbau zum Muster für analoge Gebiete wurde.

Zunächst stellte Brühl fest, daß die neutrale, saure oder alkalische Beschaffenheit der Verbindungen die Abweichungen in der Molekularrefraktion nicht bedingen könne. Aber er fand stets die Abweichungen zwischen gefundenen und berechneten Werten bei den organischen Verbindungen, die wir als ungesättigt bezeichnen und in unseren Formeln mit mehrfachen Bindungen versehen. Die ungesättigten organischen Verbindungen zeigten durchweg höhere Werte der Molekularrefraktion (M_λ), als sich aus ihren Atomrefraktionen berechnete, und zwar desto höhere, je ungesättigter sie waren. Als Beispiel möge das Benzol dienen. Die Molekularrefraktion desselben berechnet sich in folgender Weise.

Die Atomrefraktion für 6 Kohlenstoffatome ist	6 × 5	= 30
„ „ „ 6 Wasserstoffatome „	6 × 1,3	= 7,8
Molekularrefraktion des Benzols berechnet		= 37,8
„ „ „ gefunden.		= 43,7

Der gefundene Wert ist um rund sechs Einheiten höher als der berechnete, was bei der großen Genauigkeit der optischen Methoden eine sehr erhebliche Abweichung bedeutet.

Nun ist das Benzol ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, und nach der Kekuléschen Formel erteilt man ihm drei doppelte Bindungen. Da bei Körpern mit einfachen Bindungen der Atome in der Regel übereinstimmende Werte zwischen Berechnung und experimenteller Bestimmung gefunden werden, so kam man auf den Gedanken, den Überschuß der Molekularrefraktion bei ungesättigten Verbindungen auf die mehrfachen Bindungen zu verteilen, die in ihren Strukturformeln vorkommen. Das Benzol zeigt eine um sechs Einheiten höhere Molekularrefraktion, als sich aus den Atomrefraktionen berechnet. Dieser Überschuß verteilt sich auf drei doppelte Bindungen, folglich kommt auf eine Äthylenbindung der Wert 2. Dieser Betrag, der also für jede doppelte Kohlenstoffbindung bei ungesättigten Körpern der Summe der Atomrefraktionen zuzufügen ist, nennt man Inkrement der Kohlenstoffdoppelbindung und bezeichnet ihn mit |=.

Wie für die doppelte Kohlenstoffbindung berechnete man auch für die dreifache das Inkrement und fand es, wie zu erwarten war, höher, nämlich 2,2. Man drückt es durch das Zeichen |≡ aus. Ebenso wie beim Molekularvolumen erwies sich der Wert der Atomrefraktion für doppelt gebundenen Sauerstoff als ein anderer wie für hydroxylartig gebundenen Sauerstoff. Ja, ätherartig gebundener Sauerstoff hatte wieder eine andere Atomrefraktion, und alle Verfeinerungen in der strukturellen Verknüpfung der Atome ließen sich durch Inkremente und Unterschiede in den Atomrefraktionen darstellen. Als besonders kompliziert erwiesen sich die Verhältnisse beim Stickstoff. Bei ihm wechselt die Atomrefraktion besonders mannigfaltig mit der Bindungsart, und die Verhältnisse sind hier noch nicht in wünschenswerter Weise geklärt.

J. W. Brühl hat dieses System der Spektrochemie bereits zu hoher Vollendung gebracht und gezeigt, wie es wertvolle Dienste für die Konstitutionsbestimmung leisten kann.

Von anderer Seite wurde die Molekularrefraktion daraufhin auch öfters und nicht immer sachgemäß zu Konstitutionsbestimmungen herbeigezogen. Da war es ganz besonders freudig zu begrüßen, daß K. Auwers und F. Eisenlohr[1]) sich dieser Frage annahmen, ihre Grundlagen kritisch prüften und vervollständigten. Sie haben denn auch diesen Teil der Spektrochemie den Fortschritten der Konstitutionslehre angepaßt.

Zunächst nahm Eisenlohr eine Neuberechnung der Atomrefraktionen vor[2]). Bisher hatte man hauptsächlich die von Conrady für die D-Linie, von Brühl für die Linien $H_\alpha H_\beta H_\gamma$ berechneten Atomrefraktionen gebraucht, die indessen nicht allen Bedingungen genügen, die man von ihnen verlangen muß. Eisenlohr kam bei seinen Neuberechnungen zu folgenden Werten der Atomrefraktionen, -dispersionen (H_γ—H_α) und Inkremente, die man jetzt wohl allgemein an Stelle der Conradyschen verwenden wird:

		Atomgewicht	H_α	D	H_β	H_γ	H_β-H_α	H_γ-H_α
Gruppe CH_2	CH_2	14,02	4,598	4,618	4,668	4,710	0,071	0,113
Kohlenstoff	C	12,00	2,413	2,418	2,438	2,466	0,025	0,056
Wasserstoff	H	1,01	1,092	1,100	1,115	1,122	0,023	0,029
Carbonylsauerstoff. .	O''	16,00	2,189	2,211	2,247	2,267	0,057	0,078
Äthersauerstoff . . .	O<	16,00	1,639	1,643	1,649	1,662	0,012	0,019
Hydroxylsauerstoff .	O'	16,00	1,522	1,525	1,531	1,541	0,006	0,015
Chlor.	Cl	35,46	5,933	5,967	6,043	6,101	0,107	0,168
Brom.	Br	79,92	8,808	8,865	8,999	9,152	0,211	0,340
Jod	J	126,92	13,757	13,900	14,224	14,521	0,482	0,775
Äthylenbindung . . .	=	—	1,686	1,733	1,824	1,893	0,138	0,200
Acetylenbindung . .	≡	—	2,328	2,398	2,506	2,538	0,139	0,171
Stickstoff in prim. aliphatischem Amin .	=N-C	14,01	2,309	2,322	2,368	2,397	0,059	0,086
Stickstoff in sekund. aliphat. Aminen . .	-N<(C)(C)	14,01	2,475	2,499	2,561	2,603	0,086	0,119
Stickstoff in tertiärem aliphat. Amin . . .	N(C)(C)(C)	14,01	2,807	2,840	2,940	3,000	0,133	0,186
Nitrilstickstoff . . .	N≡C	14,01	3,054	3,070	3,108	3,129	0,055	0,065

[1]) Ber. 43, 806 (1910); Journ. f. prakt. Chem. 82, 65 (1910); 83, 1, 37 (1911); 84, 1, 37 (1911); Liebigs-Ann. 387, 165, 200, 240 (1911); Ber. 46, 494 (1913); Liebigs Ann. 408, 212 (1914); 48, 1357, 1377 (1915); 409, 149 (1915); 410, 287 (1915); Ber. 49, 827 (1916); Liebigs Ann. 413, 253 ff. (1917). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 75, 585 (1910); s. a. „Refraktometrisches Hilfsbuch“, S. 128.

Sehen wir zunächst am Beispiel des Acetessigesters, wie man mit Hilfe der Molekularrefraktion Aufschlüsse über seine Konstitution erhalten kann. Zwei Formeln sind für diesen Körper von jeher diskutiert worden, die eigentliche Acetessigesterformel:

$$CH_3 . C{\lessdot}^{O}_{CH_2} . C{\lessdot}^{O}_{OC_2H_5}$$

und die β-Oxycrotonsäureformel:

$$CH_3 . \overset{OH}{\overset{|}{C}}{=}CH . C{\lessdot}^{O}_{OC_2H_5}.$$

Im Sinne der Atomrefraktionen und Inkremente wäre die erstere Formel zu schreiben $C_6H_{10}O''_2O<$ und die letztere $C_6H_{10}O''O'O<\overline{\overline{|}}_1$. Berechnen wir nach diesen Formeln die Molekularrefraktionen für Licht von der Wellenlänge D, so erhalten wir:

Ketonform.

C_6	$= 6 \times 2{,}418 =$	14,508
H_{10}	$= 10 \times 1{,}100 =$	11,000
O''_2	$= 2 \times 2{,}211 =$	4,422
$O<$	$= 1 \times 1{,}643 =$	1,643
Für $C_6H_{10}O''_2O<$ ber. M_D	$=$	31,573

Enolform.

C_6	$= 6 \times 2{,}418 =$	14,508
H_{10}	$= 10 \times 1{,}100 =$	11,000
O''	$= 1 \times 2{,}211 =$	2,211
O'	$= 1 \times 1{,}525 =$	1,525
$O<$	$= 1 \times 1{,}643 =$	1,643
$\overline{\overline{|}}_1$	$= 1 \times 1{,}733 =$	1,733
Für $C_6H_{10}O''O'O<\overline{\overline{|}}_1$ ber. M_D	$=$	32,620

Gefunden wurde für Acetessigester von Zimmertemperatur der Wert $M_D = 32{,}00$[1]), der also zwischen den für die Keton- und Enolformel berechneten Werten liegt, und zwar näher an dem der Keton- als dem der Enolformel. In der Tat ist, wie schon früher ausgeführt wurde, die Forschung auch auf chemischem Wege heute zu dem Resultat gekommen, daß der flüssige Acetessigester, so wie wir ihn beziehen, ein Gemisch von viel Acetylessigester und weniger β-Oxycrotonsäureester ist.

Schon früh hatte man bei einigen Gruppen von ungesättigten Verbindungen eine abnorm hohe Molekularrefraktion beobachtet. Sie übertraf die Berechnung noch stark, auch wenn man in angegebener Weise die Inkremente berücksichtigte. Das war besonders der Fall bei Körpern, die eine oder mehrere Äthylenbindungen im Zusammenhang mit einem Benzolkern hatten. Es verhielten sich z. B. von den beiden Verbindungen:

$$C_6H_5 . CH_2 . CH{=}CH_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5 . CH{=}CH . CH_3$$

erstere normal und letztere abnorm.

[1]) S. Auwers, Ber. 43, 3530 (1911).

Brühl[1]) fand besonders charakteristische Beispiele bei den Cinnamylverbindungen:

	Berechnet	Gefunden	Dispersion
$C_6H_5CH{=}CH.CHO$ Zimtaldehyd	$C_9H_8O''\vDash_4$ $M_\alpha = 39{,}78$	$M_\alpha = 43{,}51$	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef. = 4,17 Ber. = 1,65
$C_6H_5.CH{=}CH.C{<}^{O}_{OC_2H_5}$ Zimtsäureester	$C_{11}H_{12}O''O{<}\vDash_4$ $M_\alpha = 50{,}58$	$M_\alpha = 53{,}62$	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef. = 3,82 Ber. = 1,88
$C_6H_5.CH{=}CH.CH{=}CH.C{<}^{O}_{OH}$ Cinnamylidenessigsäure, gelöst in Aceton	$C_{11}H_{10}O'O''\vDash_5$ $M_\alpha = 50{,}06$	$M_\alpha = 60{,}42$	$M_\gamma - M_\alpha$ Gef. = 9,70 Ber. = 2,04

Ähnliche Beispiele führte Eijkmann bei den Propenylverbindungen auf, und bei allen überschritten die gefundenen Werte der Molekularrefraktion und -dispersion die berechneten so stark, daß man für so ungewöhnlich große Abweichungen den Namen Exaltation einführte. Exaltationen fand Tschugaeff bei den Kohlenstoffdreiringen und Wallach bei den sogenannten semizyklischen Doppelbindungen, d. h. Körpern mit der Atomgruppierung:



Diese Befunde von Tschugaeff und Wallach sind von Auwers und Eisenlohr bestätigt worden, und damit ist es sichergestellt, daß auch Trimethylenderivate und semizyklische Doppelbindungen Exaltationen der Molekularrefraktion und -dispersion zeigen.

J. W. Brühl wies darauf hin, daß solche Exaltationen besonders bei Verbindungen beobachtet werden, die zwei ungesättigte Gruppen –C=C– oder ein –C=C– und ein –C=O in unmittelbarer Nachbarschaft (also konjugiert) haben. Als dann durch Thieles Theorie der Partialvalenzen die konjugierten Systeme von Doppelbindungen in den Vordergrund des Interesses traten, versuchte es Brühl, die Erscheinung der Exaltation allgemein mit dem Vorhandensein von konjugierten Doppelbindungen im Molekül in Zusammenhang zu bringen[2]). Er leitete Beziehungen ab, doch fanden Auwers und Eisenlohr, daß die von Brühl formulierten Gesetzmäßigkeiten über die Exaltationen mehrfach der Einschränkung

[1]) Ber. 40, 883 (1907). — [2]) Ebenda, S. 900 u. 1160.

bedürfen. Die Verhältnisse liegen wesentlich komplizierter, als Brühl sie aus seinem Material ableitete. Ich gebe die Resultate kurz nach dem augenblicklichen Stand der Forschung.

Etwas Wahres ist sicher an Brühls Befund, daß konjugierte ungesättigte Atomgruppen bei der Molekularrefraktion und in noch stärkerem Grade bei der Molekulardispersion eine Exaltation hervorrufen. Folgende Beispiele, die durch viele andere vermehrt werden können, bürgen dafür.

	M_a	M_γ-M_a
CH_2=CH . CH_2 . CH_2 . CH=CH_2 Diallyl $C_6H_{10}\overline{F}_2$	Gef. = 28,77 Ber. = 28,89 — **0,12**	Gef. = 1,00 Ber. = 1,05 — **0,05**
CH_3 . CH=CH . CH=CH . CH_3 Isodiallyl $C_6H_{10}\overline{F}_2$	Gef. = 30,38 Ber. = 28,89 + **1,49**	Gef. = 1,57 Ber. = 1,05 + **0,52**
CH_3O—⟨ ⟩—CH=CH-CH_3 Anethol $C_{10}H_{12}O<\overline{F}_4$	Gef. = 47,70 Ber. = 45,89 + **1,81**	Gef. = 2,95 Ber. = 1,75 + **1,20**
CH_3O—⟨ ⟩—CH_2-CH=CH_2 Methylchavicol $C_{10}H_{12}O<\overline{F}_4$	Gef. = 45,95 Ber. = 45,89 + **0,06**	Gef. = 2,04 Ber. = 1,75 + **0,29**

Die fettgedruckten Zahlen sind die Exaltationen.

Doch zeigten sich auch Ausnahmen, denn gewisse Atomgruppierungen mit konjugierten Doppelbindungen zeigten keine Exaltation, sondern verhielten sich normal oder ergaben eine nur geringe Erhöhung. Besser noch als an der Molekularrefraktion und -dispersion erkennt man die Exaltationen an dem hundertfachen Wert der spezifischen Refraktion Σ_D bzw. Dispersion $\Sigma_\gamma - \Sigma_a$.

	Exaltation für		Exaltation für	
	M_D	Σ_D	M_γ-M_a	Σ_γ-Σ_a
CH_3 . CH=CH-CH=CH-CH_3	+ 1,71	+ 2,08	+ 0,52	+ 0,63 = 50 Proz.
H_2C=C——C=CH_2 CH_3 CH_3 (an den beiden C) Diisopropenyl $C_6H_{10}\overline{F}_2$	+ 0,82	+ 1,00	+ 0,37	+ 0,45 = 35 Proz.

Man sieht, daß die beiden isomeren Verbindungen eine konjugierte doppelte Bindung enthalten, aber in der ersten sitzen die Methylgruppen an den endständigen, in der zweiten an den mittleren Kohlenstoffatomen der konjugierten Bindung. Dieser Unterschied bedingt bereits eine bedeutende Abnahme der Exaltation im zweiten Fall.

Aus dem Studium ähnlicher Fälle fanden Auwers und Eisenlohr ganz allgemein die Gesetzmäßigkeit: Treten Seitenketten an die zentralen Kohlenstoffatome eines konjugierten Systems –C=C–C=C–, so wird dessen optische Wirksamkeit herabgesetzt. Auch bei der Substitution der endständigen Kohlenstoffatome der konjugierten Doppelbindungen findet Herabsetzung des Wertes der Exaltation statt. Ein System konjugierter doppelter Bindungen, dessen optischer Wert in der angegebenen Weise durch Substitution verändert wird, nennen Auwers und Eisenlohr „gestörte“ Konjugation. Je nachdem ein oder mehrere Substituenten die Störung hervorrufen, spricht man von „einfach“ oder „mehrfach gestörter Konjugation“.

Störungen in den konjugierten Systemen C=C–C=C und C=C–C=O setzen also die optische Exaltation herab. Diese Herabsetzung ist verschieden groß, je nach der Stellung, Art und Zahl der störenden Substituenten. Mehrere Störungen können die Exaltationen gänzlich zum Verschwinden bringen, so daß derartige Körper, trotzdem sie konjugierte Doppelbindungen enthalten, optisch normal sind. Folgende Tabelle gibt davon einen Begriff. Es bedeutet hier $E\Sigma$-Refr. den Überschuß des hundertfachen der

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$-Refr.	$E\Sigma$-Disp.
Aliphatische Kohlenwasserstoffe	-CH=CH-CH=CH-	1,90	50 Proz.
	-CH=CH-C(R)=CH	1,10	—
Styrole	(-CH, -CH)>C-CH=CH-	1,10	45 Proz.
	(-CH, -CH)>C-C(R)=CH-	0,70	30 „
	(-CH, -CH)>C-C(R)=C(R')-	0,45	20 „

Körperklasse	Konjugiertes System	$E\Sigma$-Refr.	$E\Sigma$-Disp.
Hydroaromatische Kohlenwasserstoffe	CH-CH=C-R′ ‖ ‖ R-C—CH_2-CH_2	0,8-1,2	40 Proz.
	CH_2-CH=CH-C=CH- | | CH_2-CH_2-CH_2	0,8-1,2	40 Proz.
	R | C=CH——C=CH- | | CH_2-CH_2-CH_2	0,8-1,2	40 Proz.
	CH=CH—C-R | ‖ CH_2-CH_2-CH	*0,25*	*20* „
Aldehyde, azyklisch	-CH=CH-CH=O	*1,80*	*50* Proz.
Aldehyde, azyklisch	-C=CH-CH=O | R	*1,25*	*45* „
Aldehyde, azyklisch	-CH=C-CH=O | R	*1,25*	*45* „
Aldehyde, zyklisch	-CH -CH_2 ≫C-CH=O	*1,00*	*45* „
Ketone, azyklisch	-CH=CH-C=O | R	*0,90*	*30* bis *40* Proz.
Ketone, azyklisch und zyklisch	-C=CH-C=O | | R′ R	*0,85*	*30* bis *40* Proz.
Ketone, azyklisch und zyklisch	-CH=C-C=O | | R′ R	*0,50*	—
Säuren	-CH=CH-C=O | OH	*1,10*	*40* Proz.
Säuren	-CH-C-C=O | | R OH	*0,80*	—
Ester	CH=CH-C=O | OR	*0,80*	*30* Proz.
Ester	-CH=C—C=O | | R′ OR	*0,50*	*20* „

gefundenen spezifischen Refraktion über die berechnete, oder die Exaltationen berechnet auf den Wert 100 für das Molekulargewicht. $E\Sigma$-Disp. dagegen gibt den Überschuß des gefundenen über das berechnete Zerstreuungsvermögen, in Prozenten ausgedrückt, an.

Auch die Konjugation –C–C– (beide C mit =O) ruft, soweit Verbindungen, die sie enthalten, untersucht sind, stets Exaltationen hervor. Sie sind jedoch meist unbedeutend[1]).

Nun gibt es Moleküle, in denen nicht nur zwei, sondern eine größere Anzahl Doppelbindungen zu mehrfach konjugierten Systemen vereinigt sind. Hier sind zwei Fälle spektrochemisch scharf auseinanderzuhalten[2]), nämlich einerseits –C=C–C=C–C=C– und ähnliche Gruppierungen und andererseits –C=C–C=C– (mit –C=C– am dritten C) und analoge Anordnungen.

Erstere nennt man „gehäufte", letztere „gekreuzte" konjugierte Doppelbindungen.

Jede Häufung von –C=C– hat allgemein eine außerordentliche Steigerung der optischen Exaltation zur Folge, ebenso, wenn eine C=O-Gruppe in gehäufte Konjugation mit –C=C– tritt. Für die gehäufte Konjugation O=C–C=C–C=O steigt die Exaltation aber nur um einen geringen Betrag. Polyketoverbindungen mit –C–C–C–···– (jedes C mit =O) zeigen auch eine unverkennbare, aber mäßige Exaltation[1]).

Ebenso zeigen „gekreuzte" Konjugationen, wie

C=C–C=C– mit –C=C– am zweiten C, –C=C–C=C mit –C=O am zweiten C und –C=C–C=O mit –C=O am zweiten C

stets Exaltationen. Beim Übergang von –C=C–C=O in –C=C–C–C=O (mittleres C mit =O) findet eine beträchtliche Steigerung des Zerstreuungsvermögens statt (l. c., S. 1118 f.). Diesen bisher allgemein gefundenen Unterschied zwischen gehäuften konjugierten Doppelbindungen kann man bei Konstitutionsbestimmungen eventuell mit heranziehen.

[1]) Ber. 51, 1116 (1918). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 84, 37 (1911).

Die optischen Verhältnisse bei gehäuften und gekreuzten konjugierten Doppelbindungen sind wesentlich verwickelter als die bei einfachen Konjugationen, so daß feinere Gesetzmäßigkeiten noch nicht erkannt sind. Außerdem lassen sich die Exaltationen zahlenmäßig durch Inkremente noch nicht ausdrücken, sondern höchstens schätzen. Als Grundlage dafür geben Auwers und Eisenlohr[1]) für einige Gruppen von Verbindungen die abgerundeten Mittelzahlen der Exaltationen an, die in folgender Tabelle zusammengestellt sind.

<table>
<tr><th>Körperklasse</th><th>Konjugiertes System</th><th>$E\Sigma$-Refr.</th><th>$E\Sigma$-Disp.</th></tr>
<tr><td rowspan="2">Kohlenwasserstoffe</td><td>-CH=C-CH=CH-CH=CH-
|
R</td><td>3,4</td><td>130 Proz.</td></tr>
<tr><td>-CH╲   ╱CH-
C-C-C
-CH╱ ‖ ╲CH-
C</td><td>1,0</td><td>40 „</td></tr>
<tr><td>Aldehyde</td><td>-CH=C-CH=CH-CH=O
|
R</td><td>3,3</td><td>150 Proz.</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Ketone</td><td>-CH=CH-CH=CH-C=O
|
R</td><td>3,3</td><td>145 Proz.</td></tr>
<tr><td>-CH=C-CH=CH-C=O
| |
R   R</td><td>2,7</td><td>110 „</td></tr>
<tr><td>-CH=C-CH=C-C=O
| | |
R   R R</td><td>2,1</td><td>95 „</td></tr>
<tr><td>-CH╲   ╱CH-
C-C-C
-CH╱ ‖ ╲CH-
O</td><td>1,0</td><td>45 „</td></tr>
<tr><td rowspan="4">Ester</td><td>-CH=CH-CH=CH-C=O
|
OR</td><td>2,4</td><td>120 Proz.</td></tr>
<tr><td>-CH=C-CH=CH-C=O
| |
R   OR</td><td>2,0</td><td>100 „</td></tr>
<tr><td>-CH=C-CH=C-C=O
| | |
R   R OR</td><td>1,5</td><td>75 „</td></tr>
<tr><td>-CH=CH-C—C=O
‖ |
-CH OR</td><td>0,5</td><td>25 „</td></tr>
</table>

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 84, 119 (1911).

In gewissem Sinne liegt gehäufte Konjugation auch im Benzol[1]) vor, wenn man die Kekulésche Formel zugrunde legt. Da aber Benzol keine Exaltationen im Brechungs- und Zerstreuungsvermögen zeigt, so nannte Brühl die im Kekuléschen Benzolring vorhandenen drei doppelten Bindungen ein in optischer Hinsicht „neutral konjugiertes“ System. Substitutionsprodukte des Benzols zeigen nun teils keine, teils mehr oder weniger erhebliche optische Exaltationen. Bei isomeren Benzolkohlenwasserstoffen, Phenolen und deren Äthern z. B. fand man so geringe optische Unterschiede, daß sie praktisch für Konstitutionsunterschiede nicht in Betracht kommen. Wenn aber der Substituent eine ungesättigte Gruppe enthält, die mit einer Doppelbindung des Ringes in Konjugation treten kann, dann beobachtet man nach Brühl Exaltationen und er nahm in Körpern von solcher Konstitution ein „aktuell konjugiertes“ System an.

Über das optische Verhalten von Körpern mit solchen „aktuell konjugierten“ Systemen hat K. Auwers neuerdings Resultate erhalten, die für die Konstitutionsbestimmung sehr wichtig waren. Er untersuchte zunächst den spektrochemischen Einfluß der Ortsisomerie bei aromatischen Aldehyden, Ketonen und Säureestern der Konstitution:

$C_6H_5-CH=O \qquad C_6H_5-C(=O)-R \qquad C_6H_5-C(=O)-OR$

Wenn in diesen Verbindungen eine o-Stellung durch eine Methylgruppe ersetzt wird, so findet eine nur unerhebliche Änderung der optischen Konstanten statt (s. Tab. S. 283). Etwas größer, aber immer noch unwesentlich ist die Steigerung der optischen Konstanten, wenn sich die Methylgruppe in m-Stellung befindet. In p-Stellung dagegen ruft Methyl bei allen Verbindungen obiger Konstitution eine bedeutende Erhöhung der spektrochemischen Konstanten hervor. Soweit bis jetzt Messungen bei Körpern der angezogenen Konstitution vorliegen, hat sich bei der Substitution des Benzolkerns durch Methylgruppen stets die Gesetzmäßigkeit ergeben, daß p-substituierte Verbindungen optische Exaltationen, o- und m-substituierte dagegen nur relativ unerhebliche Steigerungen der spektrochemischen Konstanten hervorrufen. Die folgende von Auwers gegebene Tabelle beweist dies.

---

[1]) Vgl. auch Ann. 415, 135 (1917).

Tabelle I. Methylderivate.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_D^{20}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_α Proz.	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α Proz.
1	⬡ $\cdot CO \cdot H$	1,046	1,5452	+ 0,99	+ 1,01	+ 45	+ 49
2	⬡ (o-CH_3) $\cdot CO \cdot H$	1,038	1,5483	+ 0,93	+ 1,01	+ 48	+ 53
3	⬡ (m-CH_3) $\cdot CO \cdot H$	1,022	1,5416	+ 1,10	+ 1,18	+ 49	+ 54
4	$CH_3 \cdot$ ⬡ $\cdot CO \cdot H$	1,018	1,5460	+ 1,37	+ 1,47	+ 58	+ 64
5	⬡ $\cdot CO \cdot CH_3$	1,027	1,5338	+ 0,60	+ 0,65	+ 32	+ 35
6	⬡ (o-CH_3) $\cdot CO \cdot CH_3$	1,014	1,5320	+ 0,51	+ 0,57	+ 33	+ 36
7	⬡ (m-CH_3) $\cdot CO \cdot CH_3$	1,007	1,5306	+ 0,66	+ 0,73	+ 37	+ 41
8	$CH_3 \cdot$ ⬡ $\cdot CO \cdot CH_3$	1,004	1,5342	+ 0,95	+ 1,01	+ 42	+ 47
9	⬡ (o,o'-$(CH_3)_2$) $. CO . CH_3$	0,995	1,5294	+ 0,72	+ 0,77	+ 36	+ 39
10	⬡ $\cdot CO \cdot C_2H_5$	1,010	1,5272	+ 0,43	+ 0,48	+ 29	+ 31
11	$CH_3 \cdot$ ⬡ $. CO \cdot C_2H_5$	0,991	1,5275	+ 0,77	+ 0,82	+ 38	+ 42
12	⬡ $\cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$	0,984	1,5177	+ 0,51	+ 0,53	+ 28	+ 31
13	$CH_3 \cdot$ ⬡ $\cdot CO \cdot CH(CH_3)_2$	0,969	1,5192	+ 0,80	+ 0,86	+ 40	+ 44
14	⬡ $\cdot CO \cdot OC_2H_5$	1,047	1,5056	+ 0,43	+ 0,49	+ 26	+ 26
15	⬡ (o-CH_3) $\cdot CO \cdot OC_2H_5$	1,033	1,5077	+ 0,49	+ 0,53	+ 27	+ 30
16	⬡ (m-CH_3) $\cdot CO \cdot OC_2H_5$	1,028	1,5057	+ 0,58	+ 0,62	+ 28	+ 31
17	$CH_3 \cdot$ ⬡ $\cdot CO \cdot OC_2H_5$	1,026	1,5081	+ 0,73	+ 0,77	+ 33	+ 35

Tabelle II. Methoxyderivate.

Nr.	Formel	d_4^{20}	n_{20}^{D}	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$ Proz.	$E\Sigma_{\gamma}-\Sigma_\alpha$ Proz.
1	$C_6H_5\cdot CO\cdot H$	1,046	1,5452	+ 0,99	+ 1,01	+ 45	+ 49
2	o-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot H$	1,133	1,5598	+ 1,10	+ 1,21	+ 79	+ 91
3	m-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot H$	1,118	1,5538	+ 1,17	+ 1,27	+ 67	—
4	p-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot H$	1,123	1,5731	+ 1,81	+ 1,97	+ 95	—
5	$C_6H_5\cdot CO\cdot CH_3$	1,027	1,5338	+ 0,60	+ 0,65	+ 32	+ 35
6	o-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$	1,088	1,5395	+ 0,89	+ 0,97	+ 53	+ 59
7	m-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$	1,095	1,5410	+ 0,73	+ 0,82	+ 51	+ 55
8	p-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot CH_3$	1,999(?)	1,5564	+ 1,33	+ 1,45	+ 75	+ 81
9	$C_6H_5\cdot CO\cdot OCH_3$	1,087	1,5163	+ 0,43	+ 0,45	+ 24	+ 24
9a	$C_6H_5\cdot CO\cdot OC_2H_5$	1,047	1,5056	+ 0,43	+ 0,49	+ 26	+ 26
10	o-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OCH_3$	1,156	1,5340	+ 0,67	+ 0,72	+ 39	+ 43
10a	o-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OC_2H_5$	1,111	1,5213	+ 0,69	+ 0,73	+ 37	+ 42
11	m-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OC_2H_5$	1,100	1,5152	+ 0,68	+ 0,73	+ 38	+ 43
12	p-$CH_3O\cdot C_6H_4\cdot CO\cdot OC_2H_5$	1,103	1,5544	+ 0,97	+ 1,04	+ 52	+ 57

Erheblich stärker als Methyl wirkt Methoxyl bei der Substitution im Benzolkern (Tab. II). Auch hier zeigt sich, wie beim Methyl, die stärkste Wirkung bei den p-Substitutionsprodukten. Aber hier sind auch m- und o-Substitutionsprodukte in ihren optischen Konstanten (bzw. in den Dispersionswerten) erheblich

gesteigert gegen den nicht substituierten Körper. Die höchsten Exaltationen zeigen aber immer die p-Derivate und darum lassen sie sich optisch ohne weiteres erkennen. o- und m-Derivate lassen sich hier dagegen optisch nicht voneinander unterscheiden.

Vergleicht man die beiden Tabellen, so sieht man, daß sich der spektrochemische Unterschied zwischen o- und m-Verbindungen einerseits und p-Verbindungen andererseits bei den Methylkörpern vorzugsweise in der spezifischen Refraktion, bei den Methoxykörpern dagegen ebenso und zum Teil noch stärker auch in der Dispersion geltend macht. Das kommt daher, daß sich bei den Isomeren dieser beiden Körpergruppen Dichte und Brechungsindex nicht in gleicher Weise ändern. Sinkende Dichte führt bei ziemlich gleichbleibendem Brechungsindex zu einem Anwachsen der Molekularrefraktion, ändert aber die Dispersion wenig. Wenn aber, wie das bei den Methoxyderivaten der Fall ist, der Brechungsindex stark zunimmt, während die Dichte nur wenig sinkt, so muß neben der Molekularrefraktion auch die Dispersion sich vermehren (s. näheres l. c.).

Schon Brühl hatte beobachtet, daß Hydroxyl, wenn es im Benzolkern substituiert, optische Exaltationen hervorzurufen vermag, und er führte diese Wirkungen darauf zurück, daß die Hydroxylgruppe ein ungesättigtes Radikal ist, das mit einer Doppelbindung der Kerns eine aktuelle Konjugation bilden kann. Auwers untersuchte diese Frage nach seiner einheitlichen Methodik und fand zunächst, daß Phenol und seine Homologen sich spektrochemisch nur wenig von den aromatischen Kohlenwasserstoffen, von denen sie sich ableiten, unterscheiden. Exaltationen zeigen zwar, nach Untersuchungen von de Vries, mehrwertige Phenole, aber starke

Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta$-Σ_α	$E\Sigma_\gamma$-Σ_α
OH —C=O OC_2H_5	+ 0,84	+ 0,90	+ 56 Proz.	+ 64 Proz.
C_2H_5O—C=O —C=O OC_2H_5	+ 0,56	+ 0,58	+ 23 „	+ 25 „

und für die Konstitutionsbestimmung wichtige Exaltationen treten erst bei solchen phenolartigen Benzolderivaten auf, die bereits durch eine ungesättigte Seitenkette eine aktuelle Konjugation im Molekül haben, und hier kann das „ungesättigte“ Hydroxyl sogar optisch wirksamer sein als Substituenten, die Doppelbindungen enthalten, wie vorstehende zwei Verbindungen beweisen.

Und wie in letzterer Verbindung eine gehäufte Konjugation vorliegt, so kann man auch in ersterer das gleiche etwa in folgender Art annehmen:

$$\begin{matrix} O-C=C-C=O \\ | \quad | \quad | \quad | \\ H \qquad\quad OC_2H_5. \end{matrix}$$

Das wäre aber nur möglich, wenn der Salicylsäureester die Formel:

OH — C=O — OC_2H_5 und nicht OH — C=O — OC_2H_5

hätte, bzw. wenn in ihm mehr Moleküle der ersten als der zweiten Art vorhanden wären. Es eröffnete sich so die Aussicht, auf spektrochemischem Wege überaus feine und wichtige Konstitutionsfragen entscheiden zu können, für die man bisher Anhaltspunkte nicht erhalten konnte. Indem Auwers diesen Gedankengang weiter verfolgte, kam er zu folgendem Resultat[1]: „Das spektrochemische Verhalten der Benzolderivate mit einer aktuellen Konjugation spricht dafür, daß das im Kern verbliebene Paar konjugierter Doppelbindungen trotz der anderweitigen Beanspruchung der dritten Doppelbindung in optischer Beziehung neutral bleibt, wenn es auch vorläufig kaum möglich sein dürfte, sich eine theoretisch befriedigende Vorstellung von dem Grund für diese Tatsache zu bilden. Tritt jetzt in das Molekül einer solchen Verbindung ein gesättigtes Radikal, also etwa ein Alkyl, in ortho-Stellung zu dem ungesättigten Substituenten, so ist eine spektrochemische Wirkung nicht zu erwarten. Denn mag die Lage der Bindungen dem Schema a) oder b)

a) CH_3 — C=O — X b) CH_3 — C=O — X

[1]) Liebigs Ann. 408, 230 f. (1914).

entsprechen, das Methyl wird weder auf die „aktuelle“ noch auf die „neutrale“ Konjugation einen merklichen Einfluß ausüben.

Findet die Substitution in meta-Stellung statt, so läßt sich der optische Effekt nicht im voraus bestimmen, denn Moleküle der Form c) würden sich von denen der Stammsubstanz spektrochemisch nicht unterscheiden:

c) CH_3 (meta) C_6H_4—C(X)=O d) CH_3 (meta) C_6H_4—C(X)=O,

solche von der Konfiguration d) dagegen erhöhte Exaltationen erwarten lassen, da durch den Eintritt des Methyls in die „neutrale“ Konjugation deren Neutralisation mehr oder minder gestört sein muß.

In para-Derivaten liegt diese Störung unter allen Umständen vor, da hier nur eine Art von Molekülen:

$H_3C.C_6H_4$—C(R)=O

möglich ist. Dem entspricht, daß, wie schon früher[1]) und erneut in dieser Arbeit gezeigt ist, tatsächlich para-Alkylderivate regelmäßig höhere Exaltationen besitzen als ihre Stammsubstanzen.

Die meta-Verbindungen stehen nach den bisherigen Beobachtungen zwischen den anderen Isomeren. Dies deutet darauf hin, daß bei ihnen beide Arten von Molekülen nebeneinander vorkommen, was ja auch von vornherein als wahrscheinlich bezeichnet werden darf.

Verwickelter werden die Verhältnisse, wenn der zweite Substituent gleichfalls ungesättigt, also, wie in den hier betrachteten Verbindungen, beispielsweise ein Hydroxyl oder Alkoxyl ist. Zwar leuchtet ein, daß auch in diesem Falle die para-Derivate durch besonders hohes Brechungs- und Zerstreuungsvermögen ausgezeichnet sein werden, wie die Beobachtungen gezeigt haben. Abgesehen von der Störung der neutralen Konjugation durch den paraständigen Substituenten enthalten nämlich die Moleküle dieser Körper im Unterschied zu denen der o- und m-Verbindungen eine fortlaufende Konjugation von nicht weniger als vier

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 45, 2768 (1912).

Doppelbindungen, wenn man die Nebenvalenzen des Hydroxyls oder Alkoxyls mitzählt:

$$\cdots\underset{\displaystyle R}{\overset{}{O}}-C_6H_4-\underset{\displaystyle X}{C}=O.$$

Dagegen ist es nicht von vornherein klar, ob den ortho- oder den meta-Verbindungen die größeren Exaltationen zukommen werden, da jene eine gehäufte Konjugation, diese aber zwei aktuelle konjugierte Systeme besitzen:

R—O⋯ (ortho) am Benzolring, —C=O mit X; R—O⋯ (meta) am Benzolring, —C=O. mit X

Nun übt jedoch die Konjugation einer Doppelbindung mit den supplementären Valenzen des Sauerstoffs nach den bisherigen Erfahrungen nur eine geringe spektrochemische Wirkung aus. Es ist daher wohl zu verstehen, daß in diesen Fällen die o-Derivate durch kräftigere Exaltationen ausgezeichnet sein können, wie es anscheinend bei den Methoxyacetophenonen und zum Teil auch bei den Methoxybenzaldehyden der Fall ist. Das bis jetzt vorliegende Material ist jedoch noch zu spärlich, um eine sichere Beurteilung dieser Verhältnisse zu gestatten [1]).

Schon beim Benzol war es aufgefallen, daß es trotz seiner drei konjugierten Doppelbindungen keine entsprechende optische Exaltation zeigt. Noch auffallender war es, daß Furan, Tiophen, Pyrrol und auch Cyclopentadien trotz der konjugierten Lage ihrer Doppelbindungen statt Exaltationen optische Depressionen zeigten. An einem Einfluß der Atome O, S und N konnte das in der Hauptsache nicht liegen, sonst hätte das Cyclopentadien keine Übereinstimmung gezeigt. Es muß vielmehr das zweifach ungesättigte fünfgliedrige Ringsystem als solches die Ursache jener Depressionen sein. Und wie man beim Benzol die Erscheinung dadurch erklärt, daß im Ring gewissermaßen eine Neutralisation freier Valenzkräfte, die die Exaltationen hervorrufen, stattgefunden hat, so ist es auch bei den fünfgliedrigen Ringen das naheliegendste, die gleiche Ursache anzunehmen. Bei der Bildung dieser Ringe erfahren die Affinitätskräfte der beteiligten Atome

[1]) Vgl. Auwers, Liebigs Ann. 408, 212 (1914).

eine so starke Neutralisation, daß in einzelnen Fällen sogar eine optische Depression stattfindet. Daß die Erscheinung hier analog ist wie die beim Benzol, geht daraus hervor, daß durch gleichartige Substitution die optische Anomalie aufgehoben und die Depression in ihr Gegenteil verwandelt werden kann. Während beim Benzol, wenn es durch ungesättigte Gruppen substituiert wird, sofort Exaltationen auftreten, nehmen bei Körpern mit fünfgliedrigen Ringen die Depressionen zuerst ab, um dann bei stark wirkenden Substituenten in das Gegenteil überzugehen. Durch diese Substituenten wird im ungesättigten Sechsring wie im ungesättigten Fünfring die Neutralisation mehr oder weniger dadurch aufgehoben, daß die ungesättigten Substituenten mit einer Kerndoppelbindung eine aktuelle Konjugation bilden können, die nun optisch stark wirksam ist. Ja nach den relativ wenigen Beispielen zu urteilen, die in der folgenden Tabelle aufgeführt sind, ruft eine aktuelle Konjugation in den fünfgliedrigen Ringsystemen ganz besonders starke spektrochemische Wirkungen hervor.

Nr.	Formel	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_a$ Proz.	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_a$ Proz.	Literatur
1	>CH_2	−0,45	−0,47	+ 2	+ 4	Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **45**, 3078 (1912).
2	>O, $CH_2.OH$	−0,97	−1,10	− 8	+ 8	Nasini u. Carrara, Gazz. **24**, 1, 278 (1894); exper. Teil.
3	>O, CH_3	−0,39	−0,42	[+29][1])	+ 2	Gennari, Gazz. **24**, I, 253 (1894).
4	>O, CH_3	−0,19	−0,19	+ 5	+ 5	Nasini u. Carrara, a. a. O.; exper. Teil.
5	$CH_3O.C{=}O$, >O	+0,56	+0,60	+43	+48	Gennari, a. a. O., Auwers, Ber. d. d. chem. Ges. **44**, 3690 (1911).
6	$C_2H_5O.C{=}O$, >O	+0,60	+0,72	[+56][1])	+46	Gennari, a. a. O.

[1]) Der zugrunde liegende in der Literatur angegebene Wert von n_β ist offenbar unrichtig.

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta-\Sigma_\alpha$ Proz.	$E\Sigma_\gamma-\Sigma_\alpha$ Proz.	Literatur
7	$C_3H_7O.C{=}O$ (Furanring, >O)	+0,59	+0,63	+38	+ 42	Gennari, a. a. O.
8	$i.C_3H_7O.C{=}O$ (Furanring, >O)	+0,55	+0,59	+38	—	„
9	$i.C_3H_7O.C{=}O$ (Furanring, >O)	+0,59	+0,62	+34	—	„
10	$C_2H_5O.OC$, CH_3, CH_3 (Furanring, >O)	+0,42	+0,43	—	+ 20	Brühl, Journ. f. prakt. Chem. [2] **50**, 143 (1894).
11	$CH{=}O$ (Furanring, >O)	+1,54	+1,69	+95	+110	Brühl, diese Ann. **235**, 7 (1886).
12	(Thiophenring, >S)	— 1,30	— 1,31	— 3	— 4	Nasini u. Scala, Rend. Acc. dei Linc. **1886**, 621; Knops, diese Annalen **248**, 204 (1888); Brühl, Zeitschr. f. phys. Chem. **22**, 392 (1897).
13	CH_3, CH_3 (Thiophenring, >S)	— 0,44	— 0,41	+ 8	+ 8	Nasini und Carrara, a. a. O.
14	CH_3, $CH(OC_2H_5)_2$ (Thiophenring, >S)	—	— 0,39	—	—	Grischkewitsch-Trochimowski, Chem. Zentralbl. **1911**, II, 1239.
15	$CH_3.OC$, CH_3, CH_3 (Thiophenring, >S)	—	+0,25	—	—	Silberfarb, Chem. Zentralbl. **1914**, I, 1663.
16	CH_3, $CH{=}O$ (Thiophenring, >S)	—	+0,99	—	—	Grischkewitsch-Trochimowski, a. a. O.

Freilich erkennt man aus dieser Tabelle auch, daß die Depressionen bei den verschiedenen Stammsubstanzen, namentlich im Brechungsvermögen sehr ungleich sind. Daraus folgt, daß die einzelnen Ringsysteme zwar einander ähnlich, aber nicht gleichwertig sind.

Bei den Benzolderivaten des Furfurans und Thiophens, dem Cumaron [1])

CH
CH
O

und Thionaphthen

CH
CH
S

und ihren Abkömmlingen zeigte es sich, daß sie fast die gleichen spezifischen Exaltationen haben. Selbst wenn Methyl und Methoxyl als störende Substituenten in β-Stellung in einer Konjugation stehen, üben sie keinen Einfluß aus. Auch erleidet das spektrochemische Verhalten der Ester der Cumarilsäuren

CH
$-COOC_2H_5$
O

keine erhebliche Änderung, wenn Methyl oder Methoxyl in β-Stellung eintritt. Dagegen werden die Exaltationen der sogenannten Chromene, das sind Derivate von

*
CH
CH
CH_2
O

herabgedrückt, wenn sich ein Methyl in die Konjugation zwischen der Doppelbindung des sauerstoffhaltigen Ringes und einer Doppelbindung des Benzolkerns (an Stelle des * in der Formel) einschiebt. Bei analog gebauten Styrolen ist diese Wirkung erheblich größer.

---

[1]) Vgl. auch v. Auwers u. W. Müller, Ber. 50, 1149 (1917) und K. v. Auwers „Spektrochemie der Cumaranone und verwandter bizyklischer Ketone", Ber. 52, 113 (1919).

Nr.	Formel	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha$ Proz.	$E\Sigma_\gamma - \Sigma_\alpha$ Proz.
1	CH, CH, $C(CH_3)_2$, O	+ 1,15	+ 1,24	+ 54	+ 59
2	$C.CH_3$, CH_3, CH, CH_2, O	+ 0,86	+ 0,93	+ 47	+ 53
3	CH, CH_2, CH_3, O	+ 1,12	+ 1,21	+ 57	+ 64
4	$C.CH_3$, CH_3, CH_2, CH_3, O	+ 0,78	+ 0,82	+ 32	+ 36

Bei der allgemein physikalischen Untersuchung der Cyclohexane, Cyclohexene, Cyclohexanole und Cyclohexanone durch Auwers[1]) ergab es sich, daß bei entsprechend gebauten Angehörigen dieser Körperklassen die Brechungsindices beim Übergang vom gesättigten zum ungesättigten Kohlenwasserstoff wachsen und daß sie bei der Umwandlung der Alkohole in die entsprechenden Ketone abnehmen. Die Molekularrefraktion isomerer Körper ist desto größer, je weiter die Seitenketten voneinander und von der Doppelbindung oder dem sauerstoffhaltigen Bestandteil entfernt sind. Daher zeigen die symmetrisch gebauten Verbindungen zum größten Teil Exaltationen des spezifischen Brechungsvermögens, die nicht symmetrischen dagegen entweder völlig normales Brechungsvermögen oder gar Depressionen. Die Molekulardispersion ist bei allen gesättigten und endozyklisch ungesättigten Verbindungen obiger Art normal und daher bei den Isomeren innerhalb der Fehlergrenzen gleich[2]).

[1]) Liebigs Ann. **410**, 287 (1915); **420**, 84 (1920). — [2]) Ausnahme s. ebenda, S. 330.

Verbindungen mit sich berührenden Doppelbindungen, wie –C=C=C–, sogenannte kumulierte Doppelbindungen, zeigen nach Brühls Versuchen an freilich nicht einwandfreiem Material, keine Exaltation. Darum hat Auwers Körper mit den sich berührenden Doppelbindungen –C=C=C–, –C=C=O, also kumulierten Doppelbindungen, bei einigen Allenen und Ketenen untersucht[1]. Er zeigte, daß Verbindungen mit kumulierten Doppelbindungen zwischen Kohlenstoffatomen mäßige Überschüsse in Refraktion und Dispersion aufweisen, daß sie also spektrochemisch nicht normal sind. Ihre Abweichung ist aber lange nicht so stark als die bei konjugierten Doppelbindungen.

Die Kumulation von =C=C=O zeigte beim Diphenyl- und Diäthylketen dagegen keine nachweisbare Erhöhung der spektrochemischen Konstanten.

Recht allgemein hat sich somit der Satz als gültig erwiesen, daß der Verminderung des Sättigungsgrades eine Erhöhung des Brechungs- und Zerstreuungsvermögens entspricht. Von besonderem Interesse war hierbei der Einfluß der Ringbildung. Ursprünglich glaubte Brühl, daß durch Ringschluß eine diskutierbare optische Wirkung nicht hervorgerufen würde. Dann beobachtete man aber mit der exakteren Gestaltung der Methodik mehr und mehr Ausnahmen zugunsten der obigen Erfahrung. Wo nämlich Spannungen im Ring anzunehmen waren, wie bei Trimethylen- und Tetramethylenderivaten, traten oft auch optische Anomalien auf, nicht freilich beim Äthylenoxyd und seinen Derivaten. Nun hat K. v. Auwers angefangen, der spektrochemischen Wirkung der Ringschließung ein besonderes Studium zu widmen[2] und besonders für die Konstitution des Benzols drei allgemeine Gesetzmäßigkeiten abgeleitet, die er folgendermaßen formuliert.

1. Schließt sich eine gesättigte Kette zum Ring, so wird an dem spektrochemischen Charakter der ursprünglichen Substanz nichts geändert.

2. Durch Ringschluß wird dagegen die optische Wirkung ungesättigter Glieder einer Kette abgeschwächt, und zwar desto mehr, je ungesättigter die Kette ist. (Die spektrochemische

---

[1]) Ber. **51**, 1124 (1918). — [2]) Liebigs Ann. **415**, 98 (1917).

Wirkung zyklischer Doppelbindungen ist also geringer als die analoger in offener Kette befindlicher.)

3. Alkyle und andere Substituenten wirken dem Einfluß der Ringbildung bei ungesättigten Verbindungen entgegen.

Mit Hilfe dieser Gesetze läßt sich das spektrochemische Verhalten gesättigter iso- und heterozyklischer Verbindungen sowie ungesättigter isozyklischer Verbindungen verstehen und meist auch mit genügender Genauigkeit vorausberechnen.

Das Bild, das sich aus diesen Resultaten ergibt, ist kein ganz einfaches. Offenbar spiegeln sich die feinsten Veränderungen der Konstitution im optischen Verhalten wider. Darum sollte man diese Methode nie allein für eine Konstitutionsbestimmung maßgebend sein lassen, falls nicht ein sehr umfangreiches Beobachtungsmaterial vorliegt, sondern stets möglichst mit und zur Unterstützung und Ergänzung der chemischen Methoden. Man sollte nie aus dem Auge verlieren, daß die optischen Daten aus den von uns angenommenen strukturchemischen Gesetzen abgeleitet worden sind, daß sie diese zur Grundlage haben und mit ihnen stehen und fallen. Aber in den engeren Grenzen dieses Bereiches sind sie ein sehr wesentliches ergänzendes Hilfsmittel geworden, dem man nach dem augenblicklichen Stande der Forschung gern die Entscheidung über feinere Konstitutionsunterschiede, besonders über die Lage mehrfacher Bindungen, überläßt, wenn die chemischen Methoden unzuverlässig sind. Nur sollte man stets die nötigen Vorsichtsmaßregeln bei der Bestimmung der Refraktion und Dispersion beachten und vergleichende Versuche nie unterlassen. Die große Genauigkeit, verbunden mit der relativ leichten Ausführbarkeit, werden dieser spektrochemischen Methode immer neue Anhänger werben [1]).

Lange nicht so eingehend studiert sind die Beziehungen zwischen Konstitution und anderen Eigenschaften organischer Verbindungen. Wir werden deshalb nur noch einige und diese kürzer behandeln.

---

[1]) Von neuen mustergültigen Arbeiten, bei denen chemisches und spektrochemisches Verhalten zur Aufklärung der Konstitution benutzt wird, erwähne ich die Arbeiten von K. v. Auwers mit Elisabeth Auffenberg und Anna Heinze, Ber. **50**, 329; **51**, 1087, 1106; **52**, 584; Liebigs Ann. **420**, 84 (1920); **421**, 1 ff. (1920).

Beziehungen zwischen Konstitution und optischem Drehungsvermögen.

Körper von asymmetrischer Struktur verursachen bekanntlich eine Drehung der Polarisationsebene des Lichtes. Hierher gehören besonders die Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, soweit sie nicht durch Razemie oder intramolekulare Kompensation inaktiv sind. Auch bei diesen Verbindungen haben sich Einflüsse der Konstitution auf die Größe des spezifischen bzw. molekularen Drehungsvermögens[1]) nachweisen lassen. Anfangs glaubte Guye bei seinen Untersuchungen über das Asymmetrieprodukt, daß die Masse (das Gewicht) der Substituenten am as-Kohlenstoffatom von ausschlaggebendem Einfluß auf das Drehungsvermögen wäre. Doch bestätigte sich das meist nicht und so ward der Blick wieder stärker auf den Einfluß der Konstitution gelenkt. Da fand man denn bald, daß Homologie, Ortsisomerie u. a. von Einfluß auf das Drehungsvermögen sind[2]), und daß es bei isomeren Verbindungen verschieden ist, je nach der Stellung der Substituenten im Molekül.

Dann hatte Freundler gefunden, daß die Phenylgruppe im Molekül eines optisch aktiven Körpers eine große Erhöhung des Drehungsvermögens verursacht. Tschugaeff[3]) bestätigte das, zeigte aber, daß die Phenylgruppe nur in der Nähe des asymmetrischen Komplexes eine bedeutende Erhöhung der Aktivität hervorbringt. Je entfernter die Phenylgruppe vom as-Kohlenstoffatom ist, desto mehr nimmt die Stärke der optischen Aktivität ab. Was für die Phenylgruppe gilt, gilt allgemein für alle Substituenten ohne as-Kohlenstoffatom.

P. Walden[4]), A. Haller[5]), Hilditch[6]) und Hans Rupe[7]) untersuchten dann den Einfluß der Kohlenstoffdoppelbindung auf

---

[1]) Die ältere Literatur s. Landolt, „Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen", 2. Aufl. 1896. — [2]) Binz, Zeitschr. f. phys. Chem. **12**, 723; Guye, Bull. soc. chim. **15**, 177; Ann. chim. phys. **7**, **142** (1895); Haller und Müller, Compt. rend. **128**, 1370 (1895); Bull. soc. chim. **11**, 316 (1894); s. a. Walden, Zeitschr. f. phys. Chem. **17**, 245 (1895). — [3]) Ber. **31**, 1777 (1898). — [4]) Zeitschr. f. phys. Chem. **20**, 569 (1896). — [5]) Compt. rend. **128**, 1270; **129**, 1005 (1899). — [6]) Trans. chem. Soc. **93**, I, 700, 1338, 1618 (1908); **95**, 289, 331, 1570, 1579 (1908); **97**, 223, 1091, 2110 (1910); **99**, 218, 224 (1911). — [7]) Liebigs Ann. **327**, 157 ff. (1903); **369**, 311 (1909); **373**, 121 (1910); **395**, 87, 136 (1912); **398**, 372 (1913); **402**, 149 (1913); **409**, 327 (1915); **414**, 99 (1917); **420**, 1 (1920).

das Drehungsvermögen und fanden Gesetzmäßigkeiten, die die Grundlagen für unsere heutigen Ansichten sind. Neuerdings hat sich besonders H. Rupe um den weiteren Ausbau dieses Gebietes verdient gemacht und an einem bedeutenden Material (Verbindungen von optisch aktiven Körpern, wie Menthylestern verschiedener Säuren, Derivaten des Citronellals, Carvoxims, Myrtenols und Methylencamphers) eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten abgeleitet[1]).

Gewöhnlich mißt man die Ablenkung der Ebene des polarisierten Lichtes für eine bestimmte Wellenlänge λ durch das sogenannte „spezifische Drehungsvermögen", das auch kurz „spezifische Drehung" genannt wird, d. h. durch den Winkel in Graden, um den die Polarisationsebene des Lichtes gedreht wird, wenn 1 g Substanz (eventuell in 1 ccm gelöst) auf eine Schicht von 1 dm verteilt ist[2]). Diese Angabe bezieht sich auf eine willkürlich gewählte Menge. Da die Drehung der Polarisationsebene aber durch die einzelnen Moleküle bewirkt wird, so benutzt man schon lange nach einem Vorschlag von Tschugaeff beim Vergleich der Zahlenwerte mehrerer Körper das „molekulare Drehungsvermögen" (auch „Molekularrotation" genannt), d. h. das mit dem Molekulargewicht der betreffenden Substanz multiplizierte „spezifische Drehungsvermögen". Die Verwendung der Molekularrotation hat aber den Nachteil, daß das im Vergleich zu den anderen Zahlenwerten große Molekulargewicht die polarimetrischen Werte stark beeinflußt, oft gleichsam erdrückt. Eine allseits befriedigende Lösung ist zurzeit noch nicht gefunden worden. Es fehlt nach Rupe immer noch eine Formel zur Berechnung der optischen Drehungen, welche das Molekulargewicht berücksichtigt, ohne daß es aber allzu stark hervortritt[3]).

Um aber den Zusammenhang zwischen chemischer Konstitution und optischem Drehungsvermögen umfassend kennen zu lernen, genügte es nicht, die Rotation für eine Wellenlänge kennen zu lernen, man muß sie vielmehr für mindestens vier Wellenlängen[4])

---

[1]) Transact. of the Faraday Soc. 10, I (1. Juli 1914). — [2]) Für flüssige Substanzen ist $[a]_\lambda = \frac{a}{l.d}$, für Lösungen ist $[a]_\lambda = \frac{100.a}{c.l.d}$. Darin bedeutet a den gemessenen Drehungswinkel in Graden, l die Länge der Schicht, d die Dichte der Flüssigkeit oder Lösung bei 20° gemessen und auf 4° C bezogen, c die Konzentration des aktiven Stoffes, d. h. die Gramme in 100 g Lösung. — [3]) Siehe Liebigs Ann. 420, 21, Anm. 1. — [4]) Rupe benutzte die rote C-Linie, die gelbe D-Linie, die grüne E-Linie und die blaue F-Linie.

bestimmen und daraus die spezifische Rotationsdispersion berechnen (s. Schluß dieses Abschnittes).

Rupe untersuchte eine große Anzahl von gesättigten und ungesättigten Säuren, die mit optisch aktivem Menthol verestert waren, ferner Derivate des Citronellals, Carvoxims und Methylencamphers und verglich daraufhin das Drehungsvermögen der gesättigten mit dem der mehr oder weniger ungesättigten Verbindungen, dann das der nicht substituierten mit dem der verschiedenartig substituierten usw. Körper. Aus der Reihe der Gesetzmäßigkeiten, die er und andere Forscher ableiteten, seien folgende hervorgehoben[1]).

Leitet man Verbindungen der oben genannten Körperklassen so voneinander ab, daß Wasserstoffatome durch Methyl- (oder überhaupt Alkyl-) Gruppen ersetzt erscheinen, so findet man nur eine unbedeutende Änderung des optischen Drehungsvermögens. Alkylgruppen haben also geringen Einfluß auf die optische Rotation, auch wenn sie an einer Stelle im Molekül gehäuft sind.

Durch die Anwesenheit ungesättigter Gruppen im Molekül wird das Drehungsvermögen im Vergleich mit dem analogen gesättigten Molekül beeinflußt (erhöht oder erniedrigt). Dabei kann eine bedeutende Erhöhung stattfinden, wenn eine Kohlenstoffdoppelbindung sich nahe am asymmetrischen Kohlenstoffatom befindet. In einiger Entfernung vom as-Kohlenstoffatom übt eine Doppelbindung allein meist eine nur unbedeutende Wirkung auf die Drehung der Polarisationsebene aus. Befindet sich eine Doppelbindung in Konjugation mit einer anderen, so ist die Wirkung auf die Rotation meist wesentlich erheblicher.

Merkwürdig ist der Einfluß einer Phenylgruppe. Wenn sie sich nahe am as-Kohlenstoffatom befindet, so vergrößert sie das Drehungsvermögen fast immer bedeutend. Rückt sie aber vom as-Kohlenstoffatom mehr und mehr ab, so vermindert sich auch die Vergrößerung mehr und mehr und kann schließlich in das Gegenteil umschlagen. Rupe gibt eine Erklärungsmöglichkeit dieser merkwürdigen Erscheinung, die man öfters beobachtet hat, durch den Hinweis auf eine Art von Hebelwirkung, die die schwerere Phenylgruppe mit wachsendem Abstand vom as-C-Atom im Sinne Guyes[2]) bewirken kann.

[1]) Vgl. H. Rupe, Transact. of the Faraday Soc. 10, I (Juli 1914). — [2]) l. c. Anm. S. 295.

Um den Einfluß der Konjugation zu studieren, wurden u. a. die Menthylester der Sorbinsäure, Dimethylsorbinsäure und Cinnamylacrylsäure und ihrer Reduktionsprodukte miteinander verglichen, wobei im letzteren Falle noch eine Konjugation nach der Phenylgruppe statthat. Es ergab sich folgendes:

	$[\alpha]_D$
Menthylester der Sorbinsäure und ihrer Reduktionsprodukte:	
$CH_3.CH:CH.CH:CH.CO.O.C_{10}H_{19}$	88,53
$CH_3.CH_2.CH:CH.CH_2.CO.O.C_{10}H_{19}$	65,11
$CH_3.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.O.C_{10}H_{19}$	64,86
Menthylester der Cinnamyl-acryl-Säure und ihrer Reduktionsprodukte:	
$C_6H_5.CH:CH.CH:CH.CO.O.C_{10}H_{19}$	75,14
$C_6H_5.CH_2.CH:CH.CH_2.CO.O.C_{10}H_{19}$	47,54
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CH_2.CH_2.CO.O.C_{10}H_{19}$	33,86
Menthylester der Dimethylsorbinsäure und ihrer Reduktionsprodukte:	
$CH_3.C:CH.C:CH.CO.O.C_{10}H_{19}$ . . . . CH_3 (am 1. C), CH_3 (am 2. C)	59,80
$CH_3.CH.CH:C.CH_2.CO.O.C_{10}H_{19}$ . . . . CH_3 (am 1. CH), CH_3 (am C)	68,51
$CH_3.CH.CH_2.CH.CH_2.CO.O.C_{10}H_{19}$ . . . . CH_3 (am 1. CH), CH_3 (am 2. CH)	57,38

Bei den Menthylestern der Sorbinsäure- und Cinnamylacrylsäurereihe findet ganz gesetzmäßig eine Abnahme des Drehungsvermögens mit dem Verschwinden der Konjugation statt. Dagegen zeigen die Ester der Dimethylsorbinsäure und ihrer Reduktionsprodukte eine ausgesprochene Anomalie. Erinnern wir uns aber des „störenden" Einflusses, den Methylgruppen in analogen Fällen bei der Refraktion hervorrufen, so kann man — worauf Rupe zuerst hinwies[1]) — auch hier eine analoge Wirkung der Methylgruppe auf das Drehungsvermögen annehmen. Jedenfalls haben Methylgruppen, wenn sie mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen in Verbindung stehen, sowohl auf das optische Brechungswie auf das Drehungsvermögen einen analogen starken Einfluß.

---

[1]) l. c. Anm. S. 295.

Besonders starke Effekte werden aber hervorgebracht, wenn Doppelbindungen in Konjugation mit der Phenylgruppe stehen und diese Reste sich in günstiger Lage zum asymmetrischen Kohlenstoffatom befinden. Hier fand man oft enorme Erhöhungen der Rotation, die verschwanden, wenn die Konjugation aufgehoben wurde. Einige Beispiele, die ohne weiteres verständlich sind, mögen folgen:

	$[\alpha]_D$	M_D
I. Benzylidencampher und seine Hydroderivate:		
$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C:CH.C_6H_5\\ \vert\\ C:O\end{array}\right.$	429,25	1020
$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C:CH.C_6H_{11}\\ \vert\\ C:O\end{array}\right.$	—	323
$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CH.CH_2.C_6H_5\\ \vert\\ CO\end{array}\right.$	—	248
II. Phenylderivat aus Citronellal und Phenylmagnesiumbromid und dessen Hydroderivat:		
$C_6H_{11}.CH(CH_3).CH:CH.C_6H_5$	63,24	135,4
$C_6H_{11}.CH(CH_3).CH_2.CH_2.C_6H_5$	7,62	—
III. Cinnamyliden-Campher und Phenylpropionyl-Campher:		
$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}C:CH.CH:CH.C_6H_5\\ \vert\\ C:O\end{array}\right.$	296,11	—
$C_8H_{14}\left<\begin{array}{l}CH.CH_2.CH_2.CH_2.C_6H_5\\ \vert\\ C:O\end{array}\right.$	66,35	—
IV. Optisch aktive Ester der Zimtsäure und Hydrozimtsäure:		
$C_6H_5.CH:CH.CO_2H$	76,95	220,8
$C_6H_5.CH_2.CH_2.CO_2H$	58,48	168,4

Auch hier zeigt es sich, daß die Nachbarschaft der konjugierten Gruppen am as-Kohlenstoffatom die stärkste Wirkung ausübt und daß mit allmählicher Entfernung eine immer größer werdende Abschwächung eintritt. Man sieht dies besonders deutlich an folgenden Citronellalderivaten:

	$[\alpha]_D$	M_D
$C_6H_{11}.CH(CH_3).CH{=}CH.C_6H_5$	63,24	135,4
$C_6H_{11}.CH(CH_3).CH_2.CH{=}CH.C_6H_5$	3,33	7,6

Man kann sagen, daß der Einfluß einer Konjugation oder anderen Gruppe, die das optische Drehungsvermögen stark vermehrt oder vermindert, eine Funktion des Abstandes vom as-Kohlenstoffatom ist.

Auch die C=O-Gruppe kann in Konjugation mit einer Äthylengruppe das optische Drehungsvermögen erhöhen. Sehr intensiv wirkt in dieser Hinsicht der Benzolkern in Konjugation mit der Carbonyl-Carboxylgruppe .CO.CO.O. Nach Hilditch[1]) ist der Einfluß der C=O-Gruppe im allgemeinen beinahe so groß wie der einer Äthylengruppe und die Kombination der Carbonyl- mit der Carboxylgruppe ist ebenso wirksam wie ein Benzoylradikal.

Erwähnt sei dann noch die außerordentlich große Rotation des p-Phenylenbisiminocamphers:

	$[\alpha]_D$	M_D
$C_8H_{14}\langle{C:N.C_6H_4.N:C \atop C:O \quad\quad O:C}\rangle C_8H_{14}$	1528	6100

In diesem Molekül befindet sich, wie man sieht, eine ununterbrochene Kette von Konjugationen zwischen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen.

Was nun die Anwendbarkeit des optischen Drehungsvermögens auf die Konstitutionsbestimmung anbetrifft, so gilt in kleinerem Bereich dasselbe, was S. 294 für die Refraktion und Dispersion gesagt wurde. Es sollte zunächst noch möglichst zur Unterstützung und Ergänzung der chemischen Methoden dienen. Wie aber sachkundige Chemiker auf diesem Gebiete bereits wesentliche Erfolge in der Konstitutionsbestimmung hatten, das hat Rupe[2]) an einigen Beispielen dargetan.

Durch Einwirkung von Magnesiummethylbromid und Magnesiumäthylbromid auf Citronellal hatten Rupe und Jäger u. a. Alkohole der Formeln:

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.\underset{OH}{\underset{|}{CH}}.CH_3$$

und

$$(CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{CH_3}{\underset{|}{CH}}.CH_2.CH(OH).CH_2.CH_3$$

[1]) Journ. Chem. Soc. 99, 224 (1911). — [2]) Transact. of the Faraday Soc. 10, I, Juli 1914.

erhalten, die durch Abspaltung von Wasser in zwei Kohlenwasserstoffe übergingen, denen die Formeln:

$$\text{Ia.}\quad (CH_3)_2:C = CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH = CH.CH_3$$

bzw.

$$\text{Ib.}\quad (CH_3)_2:C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH_2$$

und

$$\text{IIa.}\quad (CH_3)_2:C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH{=}CH.CH_2.CH_3$$

bzw.

$$\text{IIb.}\quad (CH_3)_2C{=}CH.CH_2.CH_2.\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH_3$$

zukommen konnten. Von diesen Kohlenwasserstoffen zeigte der aus Magnesiummethylbromid eine erheblich höhere Drehung, $(\alpha)_D = -10{,}34$, als der aus der entsprechenden Äthylverbindung, $[\alpha]_D = -6{,}64$. Rupe und Jäger vermuteten auf Grund ihrer Erfahrungen über das Drehungsvermögen, daß dem ersten die Formel Ia, dem zweiten die Formel IIb zukommen müsse. In der Tat erwies eine Spaltung der Kohlenwasserstoffe mit Ozon die Richtigkeit dieser Vermutung.

Von den beiden Verbindungen:

$$C_6H_{11}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH{=}CH_2$$

und

$$C_6H_{11}\underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{CH}}.CH_2.CH{=}CH.CH_3$$

war zu erwarten, daß die erstere wegen ihrer konjugierten Doppelbindung das höhere, die letztere das niedrigere Drehungsvermögen zeigt, was auch wirklich der Fall war.

Ganz neuerdings haben H. Rupe[1]), A. Akermann und H. Kägi auf Grund einer geistvollen mathematisch-physikalischen Analyse von A. Akermann[2]) wertvolle Resultate erhalten, die einen bedeutenden Fortschritt in der Erkenntnis der Beziehungen zwischen Konstitution und Drehungsvermögen inaugurieren. Rupe

---

1) Liebigs Ann. **420**, 1, 33 (1920). — 2) Ebenda, S. 1 (1920); s. a. des gleichen Verfassers Dissertation Basel 1919, ungekürzte Fassung, wo die Tabellen sämtlicher unter Rupes Einfluß untersuchter optisch aktiver Körper aufgeführt sind.

hatte gefunden[1]), daß die Dispersionsdifferenz $[\alpha]_F - [\alpha]_C$ für Substanzen, die derselben Klasse von Verbindungen angehören, konstant ist. Als nun die konstante spezifische Rotationsdispersion als Funktion einer Wellenlänge aufgefaßt wurde, gelang es, eine Größe λ_a zu berechnen[2]), die man als „charakteristische Wellenlänge" bezeichnet. Sie zeigte sich als hauptsächlich abhängig vom Bau und von den Veränderungen des asymmetrischen Komplexes. Wenn neu in ihn eintretende Gruppen keine erhebliche Abweichung bedingen, dann ist das Verhalten des aktiven Körpers in bezug auf die Dispersion normal. Wird die charakteristische Wellenlänge aber nach dem Einfügen einer Atomgruppe oder durch Änderung der Bindungsverhältnisse stark verschoben, so kann die Dispersion anormal und ein Zeichen dafür sein, daß die Störungen durch konstitutive Einflüsse hervorgerufen wurden[3]). Um den Einfluß neu hinzugekommener Gruppen auf das Drehungsvermögen des asymmetrischen Komplexes genauer festzulegen, hat Akermann auf Grund der Werte der Körper mit normaler Dispersion ein Dispersionsgesetz abgeleitet, das neben der veränderlichen Wellenlänge und der Ablenkung eine oder mehrere für jeden einzelnen und nur diesem Körper eigene Konstanten enthält (k_0 auf die spezifischen Drehungen, k_m der sogenannte „Aktivitätskoeffizient" und λ_0^2 auf die Molekularrotation bezogen). Besondere Beachtung[4]) muß dann noch dem Lösungsmittel geschenkt werden.

Stellt man die Verhältnisse graphisch dar[5]), indem man in einem Koordinatensystem die Quadrate der Wellenlängen als Abszissen, die spezifischen Drehungen für die verschiedenen Wellenlängen als Ordinaten aufträgt, so erhält man die sogenannten

---

[1]) Liebigs Ann. **409**, 336 (1915). — [2]) Siehe Aug. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 581 (1915); Liebigs Ann. **409**, 337 (1915):

$$\nu_a^2 = (\nu_C^2 - \nu_D^2) \frac{[a]_F - [a]_C - [a]_E}{[a]_C - [a]_D} + \nu_E^2 \cdot \lambda_a^2 = \frac{1}{\nu^2}, \quad \lambda_a = \frac{1}{\nu}.$$

ν ist dabei die reziproke Wellenlänge. — [3]) Über die Unterscheidung von relativ und total anormaler Dispersion vgl. Liebigs Ann. **420**, 2 u. 60. — [4]) Benzol, das von Rupe und seinen Schülern fast ausschließlich als Lösungsmittel verwendet wurde, hat keinen Einfluß auf die Form der Kurve der Rotationsdispersion, sondern bloß auf die Größe der spezifischen Drehung, denn sowohl die charakteristische Wellenlänge λ_a als auch die Zahl λ_0^2, durch die der Verlauf der Kurve wiedergegeben wird (siehe später), bleiben sich innerhalb der erlaubten Grenzen gleich. — [5]) Vgl. auch A. Hagenbach, Zeitschr. f. phys. Chem. **89**, 581 (1915); Rupe-Akermann, Liebigs Ann. **420**, 5 (1920).

„Dispersionskurven“, die bis weit in den ultravioletten Teil hinein als Hyperbeln mit rechtwinkeligen Koordinaten aufgefaßt werden können. Aus Form und Lage der Dispersionskurven kann man Veränderungen in der Konstitution der Verbindungen sofort ersehen.

Es zeigte sich nun, daß k_m annähernd konstant bleibt, einmal bei chemisch verwandten Verbindungen, wie sie sich in homologen Reihen befinden, dann, wenn der in den asymmetrischen Komplex eingeführte Rest ein gesättigter aliphatischer oder auch ein aromatischer Kohlenwasserstoffrest ist, der durch zwischengeschaltete Methylengruppen außerhalb der Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes sich befindet. Kommt der aromatische Rest aber in die direkte Wirkungssphäre des asymmetrischen Komplexes, so wird k_m beträchtlich größer. Ebenso wird es größer durch eine oder mehrere Äthylengruppen und Acetylenreste, doch ist die durch eine Acetylenbeeinflussung bewirkte Veränderung von k_m merklich kleiner als der doppelte Betrag einer Äthylenbindung. Weiterhin kann sich k_m wesentlich verändern, wenn eine oder mehrere sauerstoffhaltige Gruppen in die Einflußsphäre des asymmetrischen Komplexes eingeführt werden.

In der Regel ändert sich der Aktivitätskoeffizient k_m nicht durch die Zahl der Gruppen, die zum Aufbau eines Moleküls nötig sind. Er wird vielmehr in der Hauptsache abhängig sein von der räumlichen Lagerung der Atome und von ihren gegenseitigen Abständen.

Rupe und Akermann nehmen nun den Aktivitätskoeffizienten solcher Körper als normal[1]) an, die einen beliebigen asymmetrischen Komplex nur mit gesättigten, kein asymmetrisches Kohlenstoffatom mehr enthaltenden Kohlenwasserstoffresten verbunden enthalten.

Besitzt dann ein Körper mit normaler Rotationsdispersion einen normalen Aktivitätskoeffizienten, so bestehen zwischen den Abständen der einzelnen Atomgruppen und dem Moleküldurchmesser bzw. Molvolumen bestimmte Verhältnisse. Werden diese Verhältnisse durch irgendwelche Veränderungen im Molekül gestört, so erkennt man das daran, daß der Aktivitätskoeffizient

---

[1]) Normaler und veränderter Aktivitätskoeffizient sind nicht identisch mit normaler und anormaler Rotationsdispersion. Körper mit normaler Rotationsdispersion können sowohl normale als auch veränderte Aktivitätskoeffizienten haben (s. Rupe-Akermann, l. c.).

verändert wird. Solche Veränderungen werden durch Einfügen mehrfacher Bindungen, durch Ringschluß und auch durch Eintritt von Keton- und Aldehydgruppen in das Molekül hervorgerufen und man kann den Einfluß einer oder mehrerer Äthylenbindungen sowie des Ringschlusses auf Grund theoretischer Überlegungen schon heute mit großer Annäherung voraussagen.

Über die verschiedenen Grade von anomaler Rotationsdispersion vgl. Liebigs Ann. **420**, 57 (1920).

Beziehungen zwischen Konstitution und Verbrennungs- bzw. Bildungswärme organischer Verbindungen.

Bildungs- und Verbrennungswärme. Wenn ein Molekül einer chemischen Verbindung aus den Atomen seiner Elemente entsteht, so ist dieser Vorgang mit einer Wärmetönung verknüpft, die man Bildungswärme nennt. Direkt ist diese wichtige Größe nicht meßbar, weil sie meist unter Bedingungen verläuft, die sich innerhalb eines Kalorimeters nicht reproduzieren lassen. Indirekt gelingt es aber, die Bildungswärme eines Körpers aus seiner Verbrennungswärme (d. h. der Wärmemenge, die nötig ist, um ein Grammolekül des Körpers zu CO_2 und H_2O zu oxydieren) zu berechnen. Bildungswärme = Summe der Verbrennungswärmen der einzelnen Atome[1]) — beobachtete Verbrennungswärme. Darum ist die Bestimmung der Verbrennungswärme von hervorragender Wichtigkeit. Chemisch verschiedene Körper liefern, in molekularen Mengen verbrannt, verschiedene Wärmemengen, Stearin eine andere wie Kautschuk, Terpentinöl wieder eine von diesen verschiedene usw. Auch chemisch isomere und polymere Körper haben nicht gleiche Verbrennungswärme, ja Diamant, Graphit und amorpher Kohlenstoff geben etwas verschiedene Wärmemengen beim Verbrennen[2]). Aber ein und dasselbe chemische Individuum hat stets die gleiche Verbrennungswärme, wenn es in gleicher Menge unter gleichen Bedingungen verbrannt wird. Darum hat man schon früh einen Zusammenhang zwischen Verbrennungs-

[1]) Auf den gasförmigen Zustand bezogen. — [2]) Neuerdings wurde die Verbrennungswärme von Diamant und einigen Graphitsorten durch W. A. Roth und H. Wallasch neu bestimmt und folgende Werte gefunden: pro 1 g-Atom Diamant 14,43 kg-cal, pro 1 g-Atom Graphit 94,27 kg-cal. Der früher von Berthelot gefundene höhere Wert hat sich nicht bestätigt [Siehe Ber. **46**, 896 (1913).]

wärme und chemischer Zusammensetzung angenommen und die diesbezüglichen kalorimetrischen Methoden zu großer Vollkommenheit ausgebildet[1]).

Experimentell findet man immer die Verbrennungswärmen für konstanten Druck. Für rechnerische Vergleiche müssen diese Zahlen indessen auf die Verbrennungswärme für konstantes Volumen umgerechnet werden, weil die beim Verbrennungsprozeß auftretenden Änderungen des Volumens und Aggregatzustandes gewisse Wärmemengen einschließen, die nicht zum eigentlichen Verbrennungsprozeß gehören.

Streng vergleichbar sind nur die Verbrennungswärmen von Gasen, ebenfalls noch die von Flüssigkeiten, deren Siedepunkte nahe aneinander liegen, denn dann unterscheiden sich die molekularen Verdampfungswärmen nur wenig (Troutonsche Regel). Addiert man dann die molekularen Verdampfungswärmen zu den Verbrennungswärmen, so erhält man die Werte für den gasförmigen Zustand.

Oft wird bei der Vergleichung von Verbrennungswärmen fester Körper der Wert ihrer Schmelz- und Verdampfungswärme addiert, weil ein Teil der von der Reaktion geleisteten Arbeit zur Überwindung der molekularen Kohäsionskräfte verbraucht wird. Für den elementaren festen Kohlenstoff hat es sich aber gezeigt, daß bei seiner Verdampfung Kohäsionskräfte nur in geringem Betrag überwunden werden müssen, was mit seiner Einatomigkeit im Raumgitter des Diamants u. a. übereinstimmt. Doch muß man mit der Vergleichung der Verbrennungswärmen fester Körper vorsichtig sein, da über die Schmelzwärmen keine allgemeinen Gesetzmäßigkeiten (wie die Troutonsche Regel für die flüssigen) bestehen und da verschiedene Modifikationen von

[1]) Berthelot, „Thermochimie", Bd. 4; Stohmann, Journ. f. prakt. Chem. **39**, 503 (1889); Lonquinine, „Hauptmethoden der Bestimmung der Verbrennungswärme", Berlin 1897. — Zu einer bisher unerreichten Genauigkeit haben Emil Fischer und Franz Wrede die Methodik ausgebildet. Siehe Sitzungsber. der Berl. Akad. d. Wissensch. **20**, 687 (1904); **24**, 129 (1908); Zeitschr. f. phys. Chem. **69**, 218 (1909); s. ferner K. Auwers und W. A. Roth, Liebigs Ann. **373**, 239 (1910); W. A. Roth, ebenda, S. 249 (1910); Auwers, Roth und Eisenlohr, ebenda **385**, 102 (1911); W. A. Roth, R. Stoermer, Ber. **46**, 260; W. A. Roth, K. v. Auwers, H. Wallasch, Liebigs Ann. **407**, 109, 112, 134, 145; siehe auch D. Lagerlöf, Journ. f. prakt. Chem. **70**, 251 (1904); **96**, 123 (1917); **97**, 137 (1918).

Verbindungen sowie Polymorphe verschiedene Schmelzwärmen haben [1]).

Da die Bestimmung der Verbrennungswärme zu großer Vollendung ausgebildet ist, so kann man durch sie schon geringe Unterschiede in der Wärmetönung [2]) feststellen. Man hat nun angenommen, daß Differenzen in den Verbrennungswärmen Unterschiede in der Konstitution entsprechen. So wurde die Verbrennungswärme zur Entscheidung von Fragen der Strukturchemie herangezogen.

Ungeachtet verschiedener Versuche [3]) kann man Verbrennungs- oder Bildungswärme einer organischen Verbindung bis jetzt noch nicht in analoger Weise aus additiven und konstitutiven Summanden vorausberechnen, wie dies für das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen möglich ist. Trotzdem hat man schon immer thermochemische Daten zu Konstitutionsbestimmungen erfolgreich verwenden können. Ja neuerdings haben E. Fischer und Wrede, sowie Auwers und Roth begonnen, diese Beziehungen einem systematischen Studium zu unterwerfen und bereits wichtige Resultate erhalten.

Zuerst glaubte man, daß die Verbrennungswärme in homologen Reihen, mit der Zunahme eines Moleküls um CH_2, um einen konstanten Betrag wachse. Doch zeigte die Verfeinerung der Methoden, daß dieser Betrag meist nur annähernd konstant ist, und daß sich in manchen Fällen sogar recht erhebliche Abweichungen vom Mittel geltend machen.

---

[1]) Vgl. die nach Abschluß dieser Neubearbeitung erschienenen Arbeiten von K. Fajans, Ber. 53, 643 (1920) und v. Steiger, Ber. 53, 666 (1920). K. Fajans, „Sublimationswärme und Valenzkräfte der Kohlenstoffmodifikationen". Zeitschr. f. Physik 1, 101 (1920). — [2]) Die Wärmetönungen werden in g-cal oder kg-cal angegeben. — 1 g-cal ist diejenige Wärmemenge, die einem Gramm Wasser von 15° hinzugefügt werden muß, um seine Temperatur um 1° C zu erhöhen (s. Nernst, Theoretische Chemie, 6. Aufl., S. 12). 1000 g-cal sind gleich 1 kg-cal. — Bis 1880 benutzte man die „Nullpunktcalorie", d. h. die Wärmemenge, die nötig ist, um 1 g Wasser von 0° auf 1° zu erhitzen. Die Nullpunktcalorie ist 1,008 mal so groß wie die obige g-cal. Das ist besonders mit Rücksicht auf J. Thomsens Untersuchungen zu beachten, der stets die Nullpunkt-g-cal gebraucht. — [3]) Vgl. auch P. Lemoult, Compt. rend.; siehe dazu Thomsen, Zeitschr. f. anorg. Chem. 40, 185 (1904) und Auwers; Ann. 385, 103 ff. (1911); siehe auch A. v. Weinberg, Ber. 52, 1501 (1919); ferner K. Fajans, Ber. 53, 643 (1920) und v. Steiger, Ber. 53, 666 (1920). Die letzten zwei Arbeiten sind nach dem Abschluß dieser Neuauflage erschienen.

Bei isomeren Verbindungen sind die Unterschiede im allgemeinen nicht groß. Es hängt ganz von der Art der Isomerie ab, ob die Differenzen in den Verbrennungswärmen etwas bedeutender sind. Gerade hier ist es nötig, darauf zu sehen, daß die Verbrennungswärmen der zu vergleichenden Substanzen auf 1 bis 2 Promille genau bestimmt sind. Vor allem hüte man sich, die Messungen verschiedener Beobachter ohne genaue Orientierung in deren Methodik zu vergleichen. Nach den Verfeinerungen, die Stohmann, E. Fischer und Wrede, Auwers und Roth der Bestimmung der Verbrennungswärme zuteil werden ließen, kann man jetzt folgendes für die Isomerie als festgestellt annehmen. Primäre Alkohole (s. oben) haben eine größere Verbrennungswärme als sekundäre und tertiäre, substituierte Malonsäuren eine höhere als die isomeren Bernsteinsäuren. Von Isomeren mit labilen Modifikationen, wie Malein- und Fumarsäure, hat das labilere, das mit den größeren Affinitätskonstanten, die höhere Verbrennungswärme[1]).

Von den zwei Kohlenwasserstoffen der Formel C_6H_{12}, Cyclohexan $\begin{matrix} CH_2-CH_2-CH_2 \\ | \qquad\qquad | \\ CH_2-CH_2-CH_2 \end{matrix}$ und Hexen $CH_3(CH_2)_3-CH{=}CH_2$, hat das Hexen die größere Verbrennungswärme.

Von den Gesetzmäßigkeiten in den Verbrennungs- bzw. Bildungswärmen, welche den Übergang aus dem Benzolkern in den hydrierten Benzolkern regeln, ist schon früher[2]) die Rede gewesen. Es hat sich daraus die große Wichtigkeit der Kalorimetrie für das Studium des ungesättigten Zustandes ergeben. Als Thiele nun seine Hypothese von Partialvalenzen aufstellte, konnte er nur vermuten, daß das konjugierte System $\dot{\vdots}CH{=}\underset{H}{C}\frown\underset{H}{C}{=}\dot{\vdots}CH-CH_3$ eine geringere Verbrennungswärme habe als das weniger gesättigte: $\vdots CH{=}\vdots CH-CH_2-\vdots CH{=}\vdots CH$. Neuere Untersuchungen von Auwers und Roth haben diese Lücke ausgefüllt und die Vermutung Thieles bestätigt. Gemeinsam mit Eisenlohr haben sie dann auch das spektrometrische Verhalten der kalorimetrisch untersuchten Körper geprüft und sind dabei zu bemerkenswerten Parallelismen im optischen und thermischen Verhalten der Körper gekommen.

---

[1]) Vgl. auch W. A. Roth und R. Störmer, Ber. 46, 260 (1913); ferner Roth und Östling, Ber. 46, 326 (1913). — [2]) S. 30.

Zunächst bestimmten Auwers und Roth in der Terpenreihe die Verbrennungswärme von Verbindungen, die zwei nicht konjugierte Doppelbindungen im Molekül enthalten. Es waren das:

Limonen | Dipenten | Sylvestren

Dann wurden folgende Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen gewählt:

α-Phellandren | Carvenen | α-Terpinen

Es ergab sich, daß die Verbindungen mit konjugierten Doppelbindungen erheblich niedrigere Verbrennungswärmen hatten als ihre Isomeren mit nicht konjugierten Doppelbindungen. Ja, die Differenzen waren in obigen Fällen so bedeutend, daß selbst durch die Fehler, die kleine Verunreinigungen hervorrufen, der Unterschied nicht verwischt wurde. Hier kann man also der Verbrennungswärme in zweifelhaften Fällen eine ausschlaggebende Rolle bei der Konstitutionsbestimmung ceteris paribus zuerteilen.

Die gleiche Erscheinung, freilich mit geringeren Differenzen, zeigte sich in der Styrolreihe[1], so daß nach dem jetzigen Stande der Untersuchungen folgendes gilt: Verbindungen mit konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen haben eine geringere Verbrennungswärme als ihre konstitutionsähnlichen Isomeren mit nicht konjugierten doppelten Bindungen. Das beweist, daß sie Systeme geringerer chemischer Energie darstellen. Sie sind eben gesättigter und besitzen eine entsprechend größere Stabilität.

Nun haben wir gesehen, daß Körper mit konjugierten Doppelbindungen im optischen Verhalten Exaltationen zeigen, und daß man sie daran direkt erkennen kann. Merkwürdigerweise entspricht den höheren optischen Konstanten bei konjugierten Kohlenstoffdoppelbindungen eine geringere Verbrennungswärme. Wenn man in zweifelhaften Fällen beides findet, wird man nach den

[1]) Liebigs Ann. 373, 287 (1910).

jetzigen Erfahrungen für die Annahme einer konjugierten Bindung plädieren können. In bezug auf die Größe der Differenzen zeigen Refraktionswerte und Verbrennungswärme etwa die gleiche Größenordnung, die Dispersionswerte sind beiden aber in dieser Hinsicht überlegen.

Versuche beim Limonen zeigten nun, daß Verunreinigungen, die auf optischem Wege nicht mehr nachweisbar sind, sich in den Werten der Verbrennungswärmen noch bemerkbar machen. In solchen Fällen ist die thermische Methode der viel einfacher auszuführenden optischen überlegen. Wenn möglich, sollte man deshalb immer die Konstanten beider Gebiete bestimmen lassen.

Wie im vorigen Kapitel mitgeteilt, setzten Substitutionen an den inneren Kohlenstoffatomen im konjugierten Systeme (z. B. $-\underset{|}{C}=\underset{CH_3}{C}-\underset{H}{C}=\underset{H}{C}-$ usw.), sogenannte „Störungen“, die optischen Exaltationen erheblich herab und heben sie unter Umständen völlig auf. Beim α-Phellandren:

$$CH_3-C_6H_6-CH\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$$

ist eine solche optische „Störung“ vorhanden, und hier zeigt auch die Verbrennungswärme keine so große Anomalie, wie bei nicht gestörten konjugierten Bindungen.

Bei den Ringsystemen hatte man schon früher festgestellt, daß die Tri- und Tetramethylenringe eine verhältnismäßig hohe Verbrennungswärme gegenüber den Penta- und Hexamethylenringen haben. Stohmann fand aber, daß die Verbrennungswärme der Tetramethylenverbindungen entgegen der Baeyerschen Spannungstheorie größer ist als die der Trimethylenkörper. Das haben neuerdings W. A. Roth und G. J. Östling bestätigt und dargetan, daß sich die Ringe, einschließlich der Doppelbindung, nach ihrem Energieinhalt folgendermaßen ordnen: Fünfring (kleine Differenz gegen) Sechsring (etwas größer als) Doppelbindung (große Differenz gegen) Dreiring und Vierring. Ein Siebenring scheint einen etwas größeren Energieinhalt zu bedingen als ein Sechsring. Starke Unsymmetrie im Molekül scheint den Energieinhalt ebenfalls zu erhöhen.

Sind bisher auch nur relativ wenige Reihen von Verbindungen exakt untersucht, so zeigen sich doch schon wertvolle Gesetzmäßigkeiten und Beziehungen zwischen thermischem und optischem Verhalten, so daß wir von dem weiteren Ausbau des Gebietes noch Wichtiges erwarten können.

Auf die Beziehungen zwischen Konstitution und magnetischem Drehungsvermögen der Polarisationsebene[1]), elektrischer Leitfähigkeit[2]) u. a. kann nur verwiesen werden.

XI.

Pseudosäuren und Pseudobasen.

Ein besonderer Fall von Tautomerie und Desmotropie, der uns auf das Gebiet der Umlagerungen führt, liegt bei den sogenannten Pseudosäuren und Pseudobasen vor. Historisch knüpft die Lehre von diesen Verbindungen an die Konstitution der aliphatischen Nitrokörper an.

Nach der Entdeckung dieser Verbindungen hatte Viktor Meyer gefunden, daß sich ihre Bildungsweise und ihr chemisches Verhalten sehr gut mit den Formeln wahrer Nitrokörper $R.CH_2.NO_2$ usw. in Einklang bringen läßt, vorausgesetzt, daß man annimmt, den Metallsalzen komme die Konstitution:

$$\begin{array}{l} R.\underset{\displaystyle \overset{|}{Me}}{C}HNO_2 \end{array}$$

zu. Wir haben früher gesehen, wie die Annahme, daß Alkalimetalle direkt an Kohlenstoff gebunden sein können, der damaligen Theorie eingefügt werden konnte.

Nun kam 1888 A. Michael[3]) bei Studien über die Salzbildung des Acetessig- und Malonesters und ähnlicher Verbindungen zu der Ansicht, daß, wenn ein Metallatom bei der Salzbildung die Wahl zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff oder einem anderen negativen Atom hat, es sich an den Sauerstoff bzw. das andere

---

[1]) Siehe W. H. Perkin, Journ. Chem. Soc. 55; Zeitschr. f. phys. Chem. 21, 450, 561; 27, 447. — [2]) Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte. Leipzig. — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 37, 507 (1888).

negative Atom begibt. Dem Natriumnitromethan erteilte er deshalb die Formel:

$$H_2C{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}ONa$$

Diese Formel fand bald darauf einen eifrigen Verteidiger in J. U. Nef[1]). Ein solches Salz leitete sich von einer Säure der Formel:

$$H_2C{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}OH$$

ab, die freilich aus der Bildungsweise des Nitromethans nicht ohne weiteres ersichtlich war.

Als nun 1895, unabhängig voneinander, Holleman[2]), Hantzsch und Schultze[3]), sowie Konowalow[4]) fanden, daß fettaromatische Nitrokörper, wie z. B. Phenylnitromethan, $C_6H_5CH_2NO_2$, in zwei isomeren Formen erhalten werden können, da lag es nahe, hier Desmotropie im Sinne der Formeln:

$$C_6H_5CH_2.NO_2 \quad \text{und} \quad C_6H_5.CH{=}NOOH$$

zu vermuten. Die eine Form des Phenylnitromethans war fest, aber labil und wandelte sich allmählich in die flüssige, stabile um. Die feste, labile Form zeigte eine Anzahl von Reaktionen (Färbung mit Eisenchlorid, Reaktion mit Phenylisocyanat usw.), die auf die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Molekül schließen ließ; die flüssige, stabile zeigte diese Reaktion nicht. Beide hatten aber ein merkwürdiges Verhalten gegen Sodalösung. Das labile, feste Phenylnitromethan löste sich leicht in kalter Natriumcarbonatlösung auf, das stabile, flüssige nur langsam und träge. Als dann die Sodalösung des letzteren angesäuert wurde, schied sich nicht mehr die stabile, ölige, sondern die labile, feste Form ab. Bei dem (langsam erfolgenden) Auflösungsprozeß in Soda war somit die stabile, ölige Form des Phenylnitromethans unter Änderung ihrer Konstitution in ein Salz der labilen, festen Form übergegangen. Da diese labile, feste Form zudem die Reaktionen der

---

[1]) Liebigs Ann. **270**, 330 (1892); **280**, 263, 290 (1894); Ber. **29**, 1222 (1896). — [2]) Rec. d. trav. d. chim. d. Pays-Bas **14**, 129 (1895); **15**, 356; **16**, 162; Ber. **33**, 2913. — [3]) Ber. **29**, 2193 (1896). — [4]) Ber. **29**, 699, 2251 (1896); vgl. auch Hantzsch, Ber. **33**, 2542 (1900).

Hydroxylgruppe zeigte, nahm Hantzsch an, daß ihr eine der beiden Formen:

$$C_6H_5CH{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}OH \quad \text{oder} \quad C_6H_5.\overset{O}{\overbrace{CH{-}N}}OH$$

zukam. Da man noch keine sicheren Methoden kennt, zwischen so feinen Differenzen in der Atomgruppierung zu unterscheiden, so schreibt man für die sauren, sogenannten Isonitrokörper: $R.CH{=}NOOH$, wobei man eine der beiden obigen Formeln zugrunde legen kann. Kam dem sauer reagierenden Phenylisonitromethan die Formel $C_6H_5CH{=}NOOH$ zu, so blieb für sein neutral reagierendes Isomeres nur die Konstitution:

$$C_6H_5.CH_2.NO_2$$

übrig.

Nachdem man in diesem Falle der Atomgruppierung

$$Ar.CH_2.NO_2$$

neutrale Reaktion zugeschrieben hatte, war es nur konsequent, das auch bei den rein aliphatischen Nitroverbindungen zu tun, und dann durfte man den Alkalisalzen derselben nicht mehr die Formel: $-\underset{Na}{C}H{-}NO_2$, sondern mußte ihr die desmotrope: $-CH{=}NOONa$ zuerteilen. Hantzsch tat diesen Schritt ohne weiteres, und nun erhob sich die Frage, ob die freien Nitromethane ebenfalls Isonitrokörper sind oder ob sie wirkliche Nitromethane darstellen und bei der Salzbildung tautomer reagieren. Schon früher war A. F. Holleman[1]) beim m-Nitrophenylnitromethan auf den vortrefflichen Gedanken gekommen, hier eine physikalische Methode zur Entscheidung heranzuziehen, die schon oft bei Konstitutionsbestimmungen wertvolle Dienste geleistet hatte: die Methode der elektrischen Leitfähigkeit[1]). Als Holleman eine wässerige Lösung des m-Nitrophenylnitromethans mit der äquivalenten Menge Salzsäure zersetzte, behielt diese Lösung anfangs noch die Farbe und wurde erst im Laufe einiger Minuten farblos. Während dieser Zeit ging die elektrische Leitfähigkeit von einem relativ hohen

[1]) Ber. 33, 2913 (1895); ferner W. Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 31, 433 (1885); Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 170, 418 (1889) und dessen „Handbuch d. phys. Chem.“; ferner Walker, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 319 (1889); Bader, ebenda 6, 289 (1890); P. Walden, ebenda 8, 433 (1891); Bredig, ebenda 13, 289 (1894); Holleman, Rec. trav. chim. 14, 129 (1895); siehe auch 16, 162 (1897); F. Henrich, Ber. 37, 1406 (1904) usw.

Wert allmählich bedeutend herab. Schon damals vermutete Holleman, daß m-Nitrophenylnitromethan in zwei isomeren Modifikationen existiert, deren eine, labile, den Salzen entspricht[1]).

Als nun Hantzsch in Gemeinschaft mit seinen Schülern eine Lösung von frisch dargestelltem Isophenylnitromethan auf seine elektrische Leitfähigkeit hin untersuchte, ergab es sich, daß eine solche vorhanden war. Beim Stehen nahm aber diese Leitfähigkeit allmählich ab, um schließlich völlig zu verschwinden. In dem Maße, wie die elektrische Leitfähigkeit abnahm, hatte sich aber auch der Isonitrokörper in das wahre Phenylnitromethan verwandelt, und als die elektrische Leitfähigkeit verschwunden war, fand sich auch kein Isonitromethan mehr vor.

Den Natriumsalzen des Nitromethans und Nitroäthans mußte man, wie oben mitgeteilt, die Formeln $H_2C{=}NOONa$ und $CH_3CH{=}NOONa$ zuschreiben. Säuert man die wässerige Lösung dieser Salze an, so müssen primär die freien Isonitroverbindungen $H_2C{=}NOOH$ und $CH_3CH{=}NOOH$ entstehen, die den elektrischen Strom in wässeriger Lösung leiten. Für den Fall, daß diese Isonitrokörper sich sekundär zu den wahren Nitroverbindungen $CH_3.NO_2$ und $CH_3.CH_2NO_2$ isomerisieren, muß dann die elektrische Leitfähigkeit zurückgehen, da ein Wasserstoffatom in den Isonitroverbindungen als Ion fungieren kann, in den wahren Nitroverbindungen aber nicht.

Hantzsch ging nun bei einem quantitativen Versuche von einer verdünnten, wässerigen Lösung des Natriumnitroäthans aus und versetzte sie mit der äquivalenten Menge Salzsäure, so daß Umsetzung im Sinne der Gleichung:

$$CH_3.CH{=}NOONa + HCl = NaCl + CH_3.CH{=}NOOH$$

stattfindet. Da solche Umsetzungen momentan vor sich gehen, so mußte die Reaktionsflüssigkeit unmittelbar nach dem Mischen der zwei Lösungen außer Ionen von Natrium und Chlor solche von Wasserstoff und $CH_3{-}CH{=}NOO'{-}$ enthalten und deshalb besser den elektrischen Strom leiten, als eine Lösung von Kochsalz in gleicher Konzentration. In der Tat war die Leitfähigkeit der Reaktionsflüssigkeit unmittelbar nach dem Mischen erheblich größer, als die Leitfähigkeit einer gleich konzentrierten Kochsalzlösung unter analogen Bedingungen. Allmählich ging das

[1]) Rec. trav. chim. **14**, 129 (1895).

Leitungsvermögen der Reaktionsflüssigkeit aber mehr und mehr zurück, um schließlich auf das der gleich konzentrierten Kochsalzlösung zu sinken und dabei konstant zu bleiben. Dieser Rückgang der Leitfähigkeit war offenbar dadurch bedingt, daß Ionen des Isonitroäthans $CH_3^{\cdot}—CH=NOO'—$ sich allmählich mit Wasserstoffionen zu nicht dissoziierbarem wahren Nitroäthan vereinigten:

$$CH_3.CH=NOO' + H^{\cdot} = CH_3.CH_2.NO_2$$

und dadurch aus der Lösung verschwanden.

Auch der umgekehrte Vorgang konnte durch die elektrische Leitfähigkeit messend verfolgt werden. Während sonst starke Säuren mit Basen sich momentan zu Salzen umsetzen, verhalten sich wahre Nitrokörper anders: sie gehen allmählich in Salze über, da sie sich zuerst in das Isonitroderivat umwandeln müssen, wozu meist Zeit erforderlich ist. Um diesen Vorgang in seinem zeitlichen Verlaufe messend verfolgen zu können, mischte Hantzsch äquimolekulare Lösungen von echtem Nitroäthan und Natriumhydroxyd und maß die Leitfähigkeit. Unmittelbar nach dem Zusammengeben war sie von der Größenordnung, wie eine gleich konzentrierte Natriumhydroxydlösung sie zeigt. In dem Maße aber, wie die Salzbildung vor sich ging und damit die Hydroxylionen der Hydroxydlösung verschwanden:

$$CH_3.CH_2NO_2 + Na^{\cdot} + OH' = CH_3.CH=NOO'- + Na^{\cdot} + H_2O,$$

sank die Leitfähigkeit auf einen Wert herab, der so groß war, wie der einer gleich konzentrierten Natriumnitroäthanlösung, um darauf konstant zu bleiben.

Damit war bewiesen, daß das Nitroäthan unter gewöhnlichen Verhältnissen ein wahrer Nitrokörper ist und daß es sich bei der Salzbildung in einen Isonitrokörper verwandelt. So wie es aus den Darstellungsmethoden resultiert, ist Nitroäthan nur scheinbar eine Säure, in Wirklichkeit vielmehr ein völlig neutraler Körper. Wenn es Salz bildet, so reagiert es nicht nach der ihm im freien Zustande zukommenden Formel:

$$CH_3.CH_2.NO_2,$$

sondern es lagert sich zuerst in die isomere Form:

$$CH_3.CH=NOOH$$

um. Solche Verbindungen, die also nur scheinbar Säuren sind und die nur unter Änderung ihrer Konstitution Salze bilden können, nennt Hantzsch Pseudosäuren.

Um die große Reaktionsfähigkeit einer aci-Nitroverbindung in der Formel zum Ausdruck zu bringen, schlägt O. **Baudisch**[1]) folgende Schreibweise für den Fall vor, daß eine wässerige Lösung von Nitromethan mit Alkali versetzt wird:

$$CH_3.NO_2 \xrightarrow{+KOH} \left(\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix} \!\!>\! C.\overset{\overset{OK}{|}}{\underset{\underset{O}{\|}}{N}} \right) OH \quad \text{bzw.} \quad \left(\begin{matrix} H \\ .H \\ H \end{matrix} \!\!>\! \underset{\downarrow}{C} - \overset{\overset{O \cdots K}{\wr}}{\underset{\underset{O}{\|}}{N}} \right) OH.$$

$$\text{I} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{II}$$

Die Formel I entspricht der **Werner**schen Schreibweise für Ammoniumsalze. In Formel II ist die eine Valenz des V. Stickstoffs, die von der anderen verschieden ist, durch eine Wellenlinie ausgedrückt. Im Sinne der **Pfeiffer**schen Anschauung ist das Kohlenstoffatom des Nitromethans, das sich dem dreiwertigen Zustand nähert, mit einem Pfeil versehen. Damit ist mehr als bisher, freilich noch nicht alles ausgedrückt. Unsere Strukturformeln vermögen eben nur einen begrenzten Teil des wirklichen Verhaltens der chemischen Verbindungen zum Ausdruck zu bringen.

Auch basische, von fünfwertigem Stickstoff sich ableitende Verbindungen, die ja jedenfalls den elektrischen Strom leiten, zeigen ein analoges Verhalten. Ersetzt man im Methyl-Phenylacridiniumchlorid (I), das Cl durch OH, so muß ein echtes Ammoniumhydrat (II) entstehen, von dem man basische Eigenschaften

$$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ C_6H_4 \!<\! | \!>\! C_6H_4 \\ N \\ \diagup \diagdown \\ CH_3 \quad Cl \\ \text{I} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \\ | \\ C \\ C_6H_4 \!<\! | \!>\! C_6H_4 \\ N \\ \diagup \diagdown \\ CH_3 \quad OH \\ \text{II} \end{array} \qquad \begin{array}{c} C_6H_5 \quad OH \\ \diagdown \diagup \\ C \\ C_6H_4 \!<\! | \!>\! C_6H_4 \\ N \\ | \\ CH_3 \\ \text{III} \end{array}$$

erwarten müßte. Nun erwies sich aber der bei diesem Ersatz entstehende Körper als völlig indifferent, in Wasser unlöslich, ohne irgendeine der Eigenschaften, die wir bei Ammoniumbasen beobachten. Viel besser stimmt sein Verhalten auf die Formel eines Phenylmethylacridols (III).

---

[1]) Ber. 49, 1162 (1916).

Darum untersuchte Hantzsch den Ersatz von Cl durch OH im Methylphenylacridiniumchlorid gewissermaßen in statu nascendi durch die elektrische Leitfähigkeit. Er fand dabei primär in wässeriger Lösung ein Leitvermögen, das dem Dissoziationsgrade des Kalis entsprach. Allmählich geht dies Leitvermögen aber mehr und mehr zurück und sinkt schließlich auf Null. Hantzsch interpretiert diese Erscheinung wie folgt: Beim Ersatz von Chlor in obigem Chlorid durch OH entsteht zunächst eine wahre Ammoniumbase, die sich indessen rasch umlagert, indem die Hydroxylgruppe vom Stickstoff an den Kohlenstoff wandert:

C_6H_5 — C ; C_6H_4 C_6H_4 ; N ; CH_3 Cl → C_6H_5 — C ; C_6H_4 C_6H_4 ; N ; CH_3 OH → C_6H_5 OH — C ; C_6H_4 C_6H_4 ; N ; CH_3

Phenylmethyl-acridiniumchlorid — Phenylmethyl-acridiniumhydrat — Phenylmethyl-acridol[1]).

Auch hier hat die dissoziierte Verbindung eine andere Konstitution wie die nicht dissoziierte, die ein Beispiel einer Pseudoammoniumbase oder kurz einer Pseudobase[2]) ist. Läßt man kaustische Alkalien oder feuchtes Silberoxyd auf Halogenalkylate des Chinolins

N ; R Hal.

(R = Alkyl) einwirken, so muß man als erstes Produkt eine echte Ammoniumbase:

N ; R OH

[1]) Vgl. analoge Umlagerungen von NH_2 statt OH bei Derivaten des Ammoniumamids $H_4N.NH_2$. Vgl. H. Decker, Ber. **39**, 749 (1906); **46**, 969 (1913). — [2]) Ber. **32**, 3109 (1899). Vgl. auch H. Decker, Ber., Jahrg. 1898, 1899, 1902.

erwarten. Es entstehen aber Pseudobasen, denen man besonders die Konstitution:

zuerteilte. Untersuchungen von A. Kaufmann[1]) mit P. Strübin und J. M. Pláy Janini haben neuerdings ergeben, daß sich die Reaktionen dieser Pseudobasen viel besser mit der Formel von o-Alkylaminozimtaldehyden

in Einklang bringen lassen.

Nachdem R. Willstätter in seinen schönen Arbeiten über die Anthocyane diese als eine große Klasse natürlich vorkommender Derivate von Sauerstoffbasen (s. später bei Oxoniumverbindungen) erkannt hatte, fand er, daß das farbige Cyanidinchlorid sich mit Alkali über eine farbige Base zu einer farblosen Pseudobase zu isomerisieren vermag im Sinne folgender Formeln:

Cyanidinchlorid → Cyanidin, violette Farbbase

→ oder

Farblose Pseudobase.[2])

[1]) Ber. 44, 680, 2670 (1911); s. auch W. Koenig, Journ. f. prakt. Chem. 83, 409 (1911), der ähnlich konstituierte Pseudobasen in der Pyridinreihe fand. — [2]) Vgl. Liebigs Ann. 408, 21 (1915).

Pseudosäuren und Pseudobasen bilden den Gegenstand der sogenannten Ionisationsisomerie[1]). Sehen wir zu, welche charakteristischen Eigenschaften Hantzsch für diese Isomerie ableitet.

Als Pseudosäuren sieht Hantzsch eine Anzahl von Körpern an, von denen man bisher annahm, daß sie direkt Salze bilden können. Hierher gehören besonders: echte Nitrokörper mit mindestens einem Wasserstoffatom an dem Kohlenstoffatom, das die Nitrogruppe trägt [also Nitroparaffine, wie $CH_3.CH_2.NO_2$, $CH_3.CH(NO_2)_2$, $HC(NO_2)_3$ usw.]; ferner Nitramine, z. B. $R.NH.NO_2$, Nitrosamine, wie R.NH.NO, Oximidoketon $-CO-\underset{|}{C}=NOH$ und Chinonoxime, Oxyazokörper, Nitrophenole usw. usw. Früher nahm man an, daß diese Verbindungen nach der Formel, die ihre Konstitution ausdrückt, Salze bilden können, z. B. $CH_3.CK(NO_2)_2$, $NaC(NO_2)_3$ usw. Nach den Untersuchungen Hantzschs und seiner Schüler werden indessen diese Salze nicht gebildet, sondern solche, die sich von einer isomeren Formel ableiten, wie:

$$CH_3.C\begin{cases}=NOOH\\ -NO_2\end{cases},\quad C\begin{cases}=NOOH\\ -(NO_2)_2\end{cases},\quad C\begin{cases}=NH\\ -(CN)_2\end{cases}\ \text{usw.}$$

Als Pseudobasen erscheinen Hantzsch eine Anzahl von Körpern, die aus Farbstoffsalzen der Diphenyl- und Triphenylmethanreihe durch Zersetzung mit Alkalien hervorgehen. Bei Versuchen über die Leitfähigkeit des Systems [Farbstoffsalz (RNCl) + Natron] beim Kristallviolett bei 0° machte Hantzsch folgende Beobachtungen: als 1 Mol. Farbstoffsalz mit genau 1 Äquivalent Natriumhydroxyd versetzt wurde, blieb die Flüssigkeit im Anfang gefärbt, reagierte stark alkalisch und zeigte eine Leitfähigkeit, die größer war als die einer analog konzentrierten Lösung von Kochsalz. Anfangs entsprach die beobachtete Leit-

---

[1]) Vgl. A. Hantzsch, Ber. **32**, 572, 3066 (1899). Weitere Arbeiten teils von Hantzsch allein, teils in Gemeinschaft mit seinen Schülern Barth, Dollfus, Horn, Kalb, Kissel, Lucas, Osswald, Reichenberger, Veit, Vögelen u. a. Ber. **32**, 600, 607, 628, 641, 3137, 3148 (1899); **33**, 278, 732, 2542 (1900); **34**, 2506, 3142 (1901); **35**, 226, 249, 877, 883, 1001 (1902); **37**, 1076, 2705, 3434 (1904); Zeitschr. f. phys. Chem. **48**, 289 (1904); Ber. **38**, 998, 1004, 2143, 2161 (1905); **39**, 139, 153, 1084, 1565, 2472, 2478, 3072, 3080, 4153 (1906); Ley u. Hantzsch, Ber. **39**, 3149 (1906); s. auch die folgenden Jahrgänge der Berichte.

fähigkeit fast vollständig der Summe der Leitfähigkeit der vier zu erwartenden Ionen $RN^{\cdot} + Cl' + Na^{\cdot} + OH'$. Allmählich aber entfärbte sich die Lösung, die alkalische Reaktion nahm ab und die Leitfähigkeit ging zurück, um schließlich auf den Wert einer analogen Kochsalzlösung zu sinken. Hantzsch erklärte diese Erscheinung allgemein so, daß bei der momentan erfolgenden Umsetzung des Salzes mit der äquivalenten Menge Alkali anfangs eine wirkliche Ammoniumbase entsteht, die sich aber allmählich in eine nichtleitende, nichtlösliche und farblose Pseudoammoniumbase umlagert, wobei eine Hydroxylgruppe vom Stickstoff an Kohlenstoff wandert. Allgemein drückt Hantzsch[1]) diesen Prozeß bei den Chinonimidformeln jener Farbstoffe wie folgt aus:

C = N $(R)_2Cl$	→	C = N $(R)_2OH$	→	C-OH N $(R)_2$
Farbstoffsalz		echte Ammonium-farbbase (labil)		Pseudoammoniumbase (Carbinol), farblos (stabil)

„Der ideale Fall, daß anfangs die Leitfähigkeit des Gemisches den aus den vorhandenen Ionen $(Na^{\cdot} + Cl' + XN^{\cdot} + OH')$ additiv zu berechnenden Maximalwert zeigte, ließ sich allerdings nur bei einer einzigen Farbbase, nämlich der des Kristallvioletts, bei 0° erreichen. Bei allen übrigen Farbbasen ergaben die Messungen selbst bei 0° bereits erheblich niedrigere Anfangswerte, bei einigen sogar nahezu oder fast völlig den Wert des Chlornatriums." Hantzsch nimmt deshalb an, daß sich hier „die Isomerisation der echten Farbbase (vom Ammoniumtypus) zur Pseudobase (vom Carbinoltypus) so rasch vollzieht, daß die echte Base schon in der bis zur ersten Messung verstreichenden Zeit zum Teil oder vollständig in die Pseudobase verwandelt worden ist[2])".

Nun hatte Homolka beim Zersetzen des Pararosanilins (Neufuchsin) mit Kali gefunden, daß sich vor dem endgültig entstehenden Carbinol als Zwischenprodukt eine farbige Base bildet, die sich durch Löslichkeit, starke Basizität usw. von jenem

[1]) Ber. 33, 282 (1900). — [2]) Ebenda.

unterscheidet. Hantzsch sieht in ihr eine Imidbase, die sich aus der primär entstehenden wahren Ammoniumbase durch Anhydrisierung bildet:

$(C_6H_4NH_2)_2$ | $(C_6H_4NH_2)_2$ | $(C_6H_4NH_2)_2$ | $(C_6H_4NH_2)_2$

C | C | C | C-OH

+ NaOH → — H_2O → + H_2O →

NCl H_2 | N-OH H_2 | NH | NH_2

Farbstoffsalz | echte Ammoniumfarbbase | Imidbase (Homolkas Base) | Carbinol Pararosanilin (Pseudoammoniumbase)

Diese Imidbase kann dann durch Anlagerung von Wasser in das Carbinol übergehen. Bei solchen echten Farbstoffammoniumbasen, die analog wie obige Neufuchsinammoniumbase noch Wasserstoff neben Hydroxyl am Stickstoff enthalten, formuliert Hantzsch den Zersetzungsprozeß der Farbstoffsalze folgendermaßen[1]): „Aus dem Farbstoffsalz entsteht durch ein Molekulargewicht Natron, primär die echte Farbammoniumbase (1); dieselbe isomerisiert sich in wässeriger Lösung langsam zur Pseudoammoniumbase (2) und anhydriert sich durch überschüssiges Alkali rasch zur Imidbase (3), die sich wiederum langsam zur Pseudoammoniumbase hydratisiert":

C | C (1) | C-OH (2)

→ →

NX(Cl, NO_3 usw.) H_2 | N-OH H_2 | NH_2

C (3) + NaOH + H_2O

N H

[1]) Ber. 33, 760 (1900); 37, 3434 (1904).

Analoge Umlagerungen finden nach Hantzsch und Osswald statt, wenn sich am fünfwertigen Stickstoff statt OH andere Gruppen, z. B. CN, befinden; dies wandert in demselben Sinne wie das Hydroxyl:

echtes Ammoniumcyanid		Pseudoammoniumcyanid
C (=) … N-CN, R_2	→	C-CN … N, R_2
farbig, dissoziiert		farblos, undissoziiert.

Überall, wo man bei der Bestimmung der Leitfähigkeit in der einen oder anderen Weise analoge Abweichungen vom normalen Verlauf beobachtet, kann man auf analoge Verhältnisse schließen. Aber auch in Fällen, wo z. B. bei Nitromethanderivaten, Farbstoffbasen usw. keine Abnormität bei der Leitfähigkeit beobachtet wird und z. B. bei Zusammengeben äquimolekularer Lösungen von Alkalisalz und Salzsäure sofort der Wert einer entsprechenden Kochsalzlösung beobachtet wird, nimmt Hantzsch an, daß die aus dem Isonitrosalz zuerst abgeschiedene Isonitrosäure sich mit unmeßbar großer Geschwindigkeit in den echten Nitrokörper umgewandelt hat. (Vgl. darüber Ber. **32**, 578 bis 579.) Freilich müssen dann noch andere Kriterien eintreffen, und Hantzsch hat hier noch eine ganze Anzahl diagnostischer Methoden angegeben, die jedoch zum Teil heute nicht mehr als solche gelten können.

Wie schon erwähnt, geht die Umwandlung einer Pseudosäure durch Alkalien in wässeriger Lösung oft erst allmählich vonstatten. Während echte Säuren, auch wenn sie nur spurenweise dissoziiert sind, durch Alkalien erfahrungsgemäß momentan ionisiert werden, löst sich z. B. Nitroäthan erst allmählich in Alkali auf. Den Grund dafür kennen wir jetzt: der Körper muß sich zuerst in Isonitroäthan umwandeln, und diese Umwandlung gebraucht Zeit. In allen Fällen, wo sich in ähnlicher Weise ein Einfluß der Zeit bei der Salzbildung konstatieren läßt, muß man in analoger Weise annehmen, daß das betreffende Molekül sich

bei (oder vor) der Salzbildung zuerst intramolekular verwandelt. Dies Verhalten bezeichnet Hantzsch mit dem Ausdruck „langsame Neutralisationsphänomene“ und stellt folgenden ersten Satz auf: „Wenn bei einer Wasserstoffverbindung langsame oder zeitliche Neutralisationsphänomene beobachtet werden, so ist dieselbe eine Pseudosäure“ [1]).

Dieser Satz braucht nun keineswegs in seiner Umkehrung Gültigkeit zu haben, denn wenn die Salzbildung bei Pseudosäuren merkbare Zeit erfordert, so kann die Rückbildung der Pseudosäure aus dem Salz der wahren Säure mit so großer Geschwindigkeit verlaufen, daß sie mit unseren Methoden nicht meßbar ist.

Weiter zeigte es sich bei Violursäure und anderen Oximidoketonen, dann aber auch beim Dinitromethan und anderen hierher gehörigen Körpern, daß ihre Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnorm stark zunimmt. Die Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit und die Dissoziationsgrade wachsen bei solchen Stoffen stark mit der Temperatur und damit wächst natürlich auch die Dissoziationskonstante sehr bedeutend. Solche Stoffe haben nach Hantzsch sicher oder höchstwahrscheinlich eine andere Konstitution, als die Form ihrer farbigen Ionen und Salze. Man kann also sagen: „Abnorm große und mit wachsender Temperatur wachsende Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit, sowie abnorm stark mit der Temperatur veränderliche Dissoziationsgrade und Dissoziationskonstanten bei tautomeren Stoffen weisen auf das Vorhandensein von Ionisationsisomerie hin [2]).“

Wir haben die Grundzüge der Hantzschschen Theorie von den Pseudosäuren und Pseudobasen gegeben, ohne bisher der kritischen Einwendungen zu gedenken, die ihr von Anfang an bis in die neueste Zeit zuteil wurden. Der Grundgedanke hat sich in vielen Fällen zweifellos als richtig erwiesen und ist eine wundervolle Fortbildung unserer Ansichten über Tautomerie und molekulare Umlagerungen. Einwände richteten und richten sich jetzt noch gegen manche der diagnostischen Methoden zur Erkennung der Ionisationsisomerie und damit gegen die Allgemeinheit, in der Hantzsch seine Theorie entwickelt hat. Mehrfach hat dieser Forscher daraufhin Einschränkungen gemacht, die

---

[1]) Ber. 32, 578 (1899). — [2]) l. c.

oben bereits möglichst berücksichtigt wurden. Es hätte zu weit geführt, diese verwickelten Streitigkeiten unparteiisch zu referieren, und so begnügen wir uns damit, die wichtigste Literatur über diesen Gegenstand anzuführen[1]).

XIII.

Freie organische Radikale[2]).

Zu Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts trat der amerikanische Chemiker J. U. Nef[3]) mit Arbeiten hervor, die an der Hand experimentellen Materials den damals herrschenden Theorien der organischen Chemie scharf zu Leibe gingen. In einer Zeit, wo die Skeptiker an diesen Theorien zwar keineswegs verstummt, aber in Anbetracht der erstaunlichen Erfolge der herrschenden Theorie doch stiller geworden waren, erhob sich damit eine Stimme, die auch diejenigen Ansichten verwarf, welche gleichsam ruhende Pole im Wandel der theoretischen Erklärungen gewesen waren. Daß er die damaligen Ansichten über Tautomerie negierte, hätte kein allzu großes Aufsehen erregt, aber er versagte auch den neuen Errungenschaften über die Stereochemie des Stickstoffs seine Anerkennung und verwarf vor allem zwei Grundannahmen, die die wertvollsten Dienste geleistet hatten und noch leisteten, nämlich die konstante Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und die Substitution bei chemischen Umsetzungen. Vor allem bekämpfte er die letztere, bezeichnete sie als unlogisch, behauptete, daß diese seit Anfang der dreißiger Jahre mitgeführte

---

[1]) Zawidzki, Ber. **36**, 3334 (1904); **37**, 154 (1905); Hantzsch, ebenda, S. 1076; Zawidzki, ebenda, S. 2298; Bamberger, ebenda, S. 2468; Hantzsch, ebenda, S. 1084 u. 2705 (1905); H. Kauffmann, Zeitschr. f. physik. Chem. **47**, 618 (1904); Ber. **37**, 2468 (1904); Ley und Hantzsch, ebenda **39**, 3149 (1906); Baeyer und Villiger, ebenda **37**, 2848 (1904); Hantzsch, ebenda, S. 3434; Euler, ebenda **39**, 1607 (1906); Hantzsch, ebenda, S. 2098; Euler, ebenda, S. 2256; Hantzsch, ebenda, S. 2703; H. Lundén, Zeitschr. f. physik. Chem. **54**, 532 (1906); Hantzsch, ebenda **56**, 57 (1906). — [2]) Siehe Peter Lipp, Jahrb. d. Radioakt. u. Elektronik **12**, 35 (1915). — [3]) Liebigs Ann. **258**, 261 (1890); **266**, 52 (1891); **270**, 267 (1892); **280**, 291 (1894); **287**, 265 (1895); **298**, 202 (1897); **309**, 126 (1899); **318**, 1, 137 (1901); **335**, 191, 247 (1904); **357**, 214 (1907). — Eine schöne Zusammenstellung von J. U. Nefs Ansichten findet sich in seinem Vortrag: On the Fundamental Conceptions Underlying the Chemistry of the Element Carbon. Journ. of the Amer. Chem. Soc. **26**, 1549 (1904); s. auch ebenda **30**, 645 (1908).

Hypothese an der Verwirrung schuld sei, die in der organischen Chemie herrsche, und sucht sie in jeder Weise ad absurdum zu führen. Man sieht, nach Sprache und Gebärden der reinste Typus eines Revolutionärs.

Hat Nef nun an Stelle der alten, zuweilen zweifelsohne unzureichenden, theoretischen Hilfsmittel neue bessere setzen können? Er hat es in redlichem Bemühen versucht, und von seinen Arbeiten haben besonders die allgemeine Anerkennung gefunden, die Körper mit zweiwertigem Kohlenstoff, also eine Art freier Radikale, nachwiesen.

Die Grundlagen seines theoretischen Systems bilden vor allem die Annahme wechselnder Wertigkeit beim Kohlenstoff und eine schärfere Hervorhebung von Additionsprozessen bei Reaktionen der organischen Chemie. Das waren damals keineswegs durchaus neue Gedanken. 1884 hatte v. Baeyer, l. c., ausdrücklich betont, „der Kohlenstoff ist in der Regel vierwertig", und auch bei Cyanverbindungen hielten einzelne zweiwertigen Kohlenstoff für wahrscheinlich. Die Bedeutung von Additionsreaktionen bei organischen Reaktionen hatte dagegen Michael bereits mehrfach hervorgehoben. Aber es gelang Nef, diese Punkte zu verallgemeinern, experimentell zu festigen und durch die Hinzunahme weitgehender Dissoziation zu einem theoretischen System umzugestalten, von dem manches in die neueren Theorien übergegangen ist.

Zunächst wies Nef nach, daß mehrere Gruppen von organischen Verbindungen zweiwertigen Kohlenstoff enthalten. Kohlenoxyd war schon immer als ein Beispiel unzweifelhaft zweiwertigen Kohlenstoffs aufgeführt und auch mit der bekannten Phrase vererbt worden, daß die Ausnahme nur die Regel bestätige. Jetzt zeigt Nef, daß in einer ganzen Reihe von Verbindungen die Ausnahme zur Regel wird. Er wies überzeugend nach, daß außer Kohlenoxyd auch Alkyl- und Arylisocyanide R.N=C, Blausäure HNC, Knallsäure HONC und deren Salze, sowie mono- und dihalogensubstituierte Acetylene zweiwertigen Kohlenstoff enthalten. Die oft bedeutende Reaktionsfähigkeit (Explosivität), Giftigkeit usw. dieser Verbindungen ist eine Äußerung des zweiwertigen Kohlenstoffs.

Die Verbindungen des zweiwertigen Kohlenstoffs manifestieren ihre chemische Aktivität speziell dadurch, daß sie andere Substanzen anziehen und neue Moleküle bilden, in denen die Valenz

des Kohlenstoffs von zwei auf vier steigt. Solche Reaktionen nennt Nef Additionsreaktionen. Da sie häufig nicht so heftig verlaufen, wie man bei freien Radikalen erwarten müßte, so machte Nef noch eine besondere Annahme.

Ein Molekül kann nach ihm ein Kohlenstoffatom mit zwei latenten Valenzen, z. B. R.N=C oder auch R.N=C⊐ enthalten, wobei ⊐ ausdrücken soll, daß zwei Valenzen des Kohlenstoffs sich gegenseitig abgesättigt haben. Dies vermag nach Nef nicht von selbst irgend eine chemische Aktivität zu zeigen.

Substanzen, die es enthalten, zeigen vielmehr deshalb chemische Aktivität, weil sie sich zu einem größeren oder kleineren Betrage in einem dissoziierten Zustande befinden. Eine gewisse Menge Alkylisocyanid R.N=C⊐ z. B. enthält in sehr geringer Menge Moleküle mit freien Affinitäten, wie R.N=C=, und diese dissoziierten Moleküle sind im dynamischen Gleichgewicht mit den inerten der Formel R.N=C⊐.

Aus der verschiedenen Reaktionsfähigkeit von alkylierten und arylierten Isocyaniden geht hervor, daß das Verhältnis dissoziierter und nicht dissoziierter Moleküle ein wechselndes ist. Die Geschwindigkeit der Additionsreaktionen bei ungesättigten Körpern kann der Prozentzahl dissoziierter Moleküle proportional gesetzt werden. Ähnlich verhält es sich natürlich mit den verschiedenen Gliedern der Olefin- und Acetylenreihe, und auch Methan z. B. ist bei gewöhnlicher Temperatur in sehr geringem Maße dissoziiert in der folgenden Weise:

$$CH_4 \rightleftarrows CH_3\cdot + H\cdot; \quad CH_4 \rightleftarrows CH_2\!: + 2H\cdot.$$

Nach Nef hängt die chemische Reaktionsfähigkeit völlig von diesem Dissoziationsprozeß ab. Wenn Reaktionen sehr langsam verlaufen, so ist der Prozentsatz der Dissoziation sehr gering[1]) und umgekehrt.

Am Beispiel der Isocyanide möge nun gezeigt werden, wie deren Reaktionen sich viel allgemeiner und übersichtlicher mit zweiwertigem Kohlenstoff erklären lassen, als durch die früheren Interpretationen. Die dissoziierten Teile der einwirkenden Stoffe greifen an den zweiwertigen Kohlenstoffatomen mit dissoziierten Valenzen an, und die Reaktionen verlaufen wie folgt.

---

1) l. c.

1. **Einwirkung von Halogenen:**

$$RN{=}C{=} + \underset{|\ \ |}{Cl{=}Cl} \rightarrow RN{=}C\langle^{Cl}_{Cl} \rightarrow RN{=}C\langle^{Cl}_{Cl}$$

2. **Einwirkung von Säurechloriden,** wie R.CO.Cl, ClCOCl usw. führt zu:

$$R.N{=}C{<}^{Cl}_{COR}, \quad \begin{matrix} R.N{=}C{<}^{Cl} \\ \quad\quad\ \ CO \\ R.N{=}C{<}_{Cl} \end{matrix} \quad \text{usw.}$$

Diese Reaktionen finden oft schon bei niederer Temperatur statt.

3. **Sauerstoff und Schwefel** binden sich doppelt an die Valenzen:

$$R.N{=}C + O = R.N{=}C{=}O \quad \text{usw.}$$

In analoger Weise addieren sich 4. und 5. usw. primäre Amine und Hydroxylamine zu:

$$R.N{=}C{<}^{H}_{NHX} \quad \text{und} \quad R.N{=}C{<}^{H}_{NHOH}.$$

Alkohole zu:

$$R.N{=}C{<}^{H}_{OX}$$

Merkaptane zu:

$$R.N{=}C{<}^{H}_{SX} \quad \text{usw.}$$

Besonders interessant ist aber die Einwirkung von wasserfreien Säuren in wasserfreien Lösungsmitteln. Früher nahm man an, daß der Stickstoff der Angriffspunkt der Säure wäre, kam aber damit zu keiner stichhaltigen allgemeinen Erklärung der experimentellen Ergebnisse. Nef verlegt den primären Angriffspunkt der Säure nicht an den Stickstoff, sondern an das zweiwertige Kohlenstoffatom und gibt folgende Erklärung der komplizierten Reaktion:

$$R.N{=}C{=} + HX \rightarrow R.N{=}C{<}^{H}_{X} \qquad (I)$$

$$R.N{=}C{=} + {}^{H}_{X}{>}C{=}N.R \rightarrow R.N{=}C{<}^{X}_{CH{=}N.R} \qquad (II)$$

$$R.N{=}\overset{X}{C}{-}CH{=}NR + 2H{-}X \rightarrow R.NH.\overset{X_2}{C}{-}CHX{-}NHR \qquad (III)$$

Die auffallende Eigenschaft dieser Additionsprodukte an Isonitrile: $R.N{=}C{<}^{X}_{Y}$ ist aber ihr niedriger Dissoziationspunkt. Das so vierwertig gewordene Kohlenstoffatom ist nicht imstande, X und Y über gewisse Temperaturgrenzen hinaus festzuhalten. Es gibt infolgedessen für jeden Fall eine Temperatur, die sowohl

mit der Natur und mit der Masse von X und Y, also auch mit derjenigen anderer Substituenten wechselt, bei welcher das vierwertig gewordene Kohlenstoffatom wieder zweiwertig wird:

$$R.N{=}C{<}^{X}_{Y} \rightleftarrows R.N{=}C{=} + XY.$$

Die Valenz des Kohlenstoffs ist also unterhalb der Dissoziationstemperatur ein Gleichgewichtsphänomen. Zwischen vierwertigem und zweiwertigem Kohlenstoff existiert ein dynamisches Gleichgewicht. Der Punkt völliger Dissoziation wechselt indessen in weiten Grenzen; beim Formaldehyd $O{=}C{=}H_2$ beträgt er + 600°, beim Formylchlorid $O{=}C{<}^{H}_{Cl}$ dagegen — 20°. Für jede Verbindung existiert bei jeder Temperatur ein gewisser Prozentsatz der Dissoziation.

Die Additionsprodukte bei Isonitrilen entstehen nur für kurze Zeit und sind infolgedessen schwer oder nicht isolierbar. Die kontinuierliche Dissoziation solcher Produkte erzeugt natürlich dissoziierte Alkylisocyanide, die sich miteinander kondensieren können:

$$x\,R.N{=}C{=} \longrightarrow (R.N{=}C)x$$

und häufig harzartige Polymerisationsprodukte bilden. In dieser Polymerisationsfähigkeit liegt vermutlich der Grund, warum es bisher unmöglich war, freies Methylen zu isolieren. Erwähnt sei noch, daß auch neuerliche Versuche, freie Diarylmethylene durch Abspaltung von Stickstoff aus arylsubstituierten aliphatischen Diazoverbindungen darzustellen, nicht zum gewünschten Ziel führten [1].

Zweifellos hat Nef den schon aufgegebenen Glauben an die Existenzmöglichkeit von Radikalen neu belebt. Was ihm noch nicht geglückt war, ein eklatantes Beispiel eines einwertigen Radikals zu finden, das gelang seiner Schule.

Um die Konstitution des Tetraphenylmethans festzustellen, suchte um die Jahrhundertwende der amerikanische Chemiker M. Gomberg [2]) als Analogon zum Tetranitrotetraphenylmethan

---

[1]) S. Staudinger, Ber. 49, 1923 (1916). — [2]) Ber. 33, 3150 (1900) und die folgenden Jahrgänge. Auf eine zusammenfassende Studie eines verdienten Forschers auf diesem Gebiete, J. Schmidlin, „Das Triphenylmethyl", Stuttgart 1914, und auch auf die Arbeiten dieses Forschers in den Berichten sei verwiesen.

$(NO_2)_4(C_6H_4)_4C$ (das ein charakteristisches Verhalten gegen Natriumalkoholat zeigte) das Hexanitrohexaphenyläthan $(NO_2C_6H_4)_6C_2$ darzustellen. Da Fittigs u. a. Methoden zur Herstellung des Kohlenwasserstoffs nicht zum Ziele führten, so behandelte Gomberg Triphenylchlor- und Triphenylbrommethan mit fein verteilten Metallen (besonders Hg, Ag, Zn, Cu u. a.), um zwei Triphenylmethylreste gleichsam zusammenzuschweißen:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3CCl \\ (C_6H_5)_3CCl\end{matrix} + \begin{matrix}Cu \\ Cu\end{matrix} = Cu_2Cl_2 + \begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ | \\ (C_6H_5)_3C\end{matrix}$$

Unter gewöhnlichen Versuchsbedingungen wurde so nur ein sauerstoffhaltiger Körper erhalten. Als man aber unter Luftabschluß in Kohlensäureatmosphäre arbeitete, entstand eine orangefarbige Lösung, die beim Eindunsten im indifferenten Gasstrom farblose Kristalle abschied, deren Analyse auf Hexaphenyläthan stimmte. Die Eigenschaften dieses Körpers waren aber in mehrfacher Hinsicht auffallend. Er bildete farblose Kristalle, die an der Luft allmählich gelb wurden. Auch eine Reihe von Lösungsmitteln nahm ihn mit gelber Farbe auf. Zugleich zeigte der Körper einen so unerwartet stark ungesättigten Charakter, daß Gomberg ihn sogleich als Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$, einen Fall von dreiwertigem Kohlenstoff, ansprach. Die nun eintretende Diskussion, auf die wir im Kapitel „Farbe und chemische Konstitution“ zurückkommen, hat auf Jahre hinaus auch andere Ansichten über die Konstitution des Körpers zur Geltung gebracht. Doch lassen sich die Reaktionen des Körpers auf Grund der Triphenylmethylformel am besten verstehen. Von diesen zahlreichen Reaktionen seien nur folgende angeführt:

Schon durch den Sauerstoff der Luft wird die Verbindung leicht zu einem Peroxyd oxydiert:

$$2\,(C_6H_5)_3C + O_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_3C\text{–}O \\ | \\ (C_6H_5)_3C\text{–}O\end{matrix}.$$

Dies Peroxyd ist farblos, schön kristallisiert, schwer löslich und zeigt das Verhalten einer gesättigten Verbindung. Mit konzentrierter Schwefelsäure geht es in Triphenylcarbinol über.

Halogene, besonders Jod, addieren sich leicht nach folgender Gleichung:

$$2\,(C_6H_5)_3C + J_2 = 2\,(C_6H_5)_3CJ.$$

Bei genügendem Überschuß von Halogen entstehen bei dieser Reaktion auch Perhaloide der Formel $(C_6H_5)_3CJ.J_5$, die ihrerseits wieder sehr reaktionsfähig sind. Ebenso bilden sich Additionsprodukte mit Halogenmetallen, wie $AlCl_3$, $SnCl_4$, $SbCl_5$, organische Halogenverbindungen usw. Auch Benzol, Äther und Ester addieren sich leicht und führen zu Verbindungen der Formeln:

$$\begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ (C_6H_5)_3C\end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix}C_2H_5 \\ C_2H_5\end{matrix}, \quad \begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ (C_6H_5)_3C\end{matrix}\!\!>O<\!\!\begin{matrix}C_2H_5 \\ COCH_3\end{matrix} \quad \text{usw.}$$

Leitet man in die ätherische Lösung des Triphenylmethyls Stickoxyd oder Stickstoffdioxyd (mit Kohlensäure gemischt) ein, so werden diese Gase absorbiert. Im ersten Falle tritt dabei eine blaugrüne Farbe auf, die bald verschwindet. Die Erscheinung rührt daher, daß sich primär Nitrosotriphenylmethyl bildet, das sich zu einer Bisnitrosylverbindung polymerisiert im Sinne folgender Reaktionsfolge:

$$(C_6H_5)_3C + NO \longrightarrow (C_6H_5)_3C.NO \longrightarrow (C_6H_5)_3C(NO)_2C(C_6H_5)_3.$$

Stickstoffdioxyd gibt ein Gemisch von isolierbarem Nitroderivat und Salpetrigsäureester im Sinne der Gleichung:

$$2(C_6H_5)_3C + 2NO_2 = (C_6H_5)_3C.NO_2 + (C_6H_5)_3C.ONO.$$

Analog wie die anorganischen Radikale NO und NO_2 wirken später zu besprechende organische Radikale. **Methylen**, das sich bei der Spaltung von Diazomethan intermediär bilden kann, addiert sich an Triphenylmethyl so, wie man es erwarten mußte, zu Hexaphenylpropen:

$$CH_2<\!\!\begin{matrix}N \\ \| \\ N\end{matrix} + \begin{matrix}C(C_6H_5)_3 \\ \\ C(C_6H_5)_3\end{matrix} = N_2 + CH_2<\!\!\begin{matrix}C(C_6H_5)_3 \\ \\ C(C_6H_5)_3\end{matrix}.$$

Diphenylstickstoff $(C_6H_5)_2N$, den wir weiter unten kennen lernen werden, vereinigt sich ebenfalls mit Triphenylmethyl zu einem völlig substituierten Methylamin:

$$(C_6H_5)_2N + C(C_6H_5)_3 = (C_6H_5)_2N.C(C_6H_5)_3.$$

Diese und andere Reaktionen bewiesen das eminent ungesättigte Verhalten des Einwirkungsproduktes von Triphenylchlormethan auf fein verteilte Metalle. War es Triphenylmethyl, so mußte es einfache Molekulargröße zeigen.

Als man nun das Molekulargewicht der Substanz nach der Gefriermethode mit geschmolzenem Naphthalin als Lösungsmittel

bestimmte, ergaben sich Werte von 330 und 372, die erheblich größer waren als das Molekulargewicht des Triphenylmethyls (243), aber auch bedeutend geringer als das Molekulargewicht des Hexaphenyläthans (486). In anderen Lösungsmitteln (wie Nitrobenzol, Dimethylanilin, p-Bromtoluol, Phenol) fand man dagegen einen Mittelwert von 477. Hier waren also Hexaphenyläthanmoleküle in Lösung. Aber für das kryoskopische Verhalten der Lösung in Naphthalin gab schon Gomberg eine einfache und naheliegende Erklärung: Das farblose Hexaphenyläthan (aus Triphenylchlormethan mit Silber, Kupfer oder Zink in Kohlensäureatmosphäre) vermag sich in Lösungsmitteln wie Naphthalin teilweise in Triphenylmethyl zu dissoziieren, so daß ein Gleichgewichtszustand:

$$(C_6H_5)_3C . C(C_6H_5)_3 \rightleftarrows 2(C_6H_5)_3C$$

entsteht, der von Temperatur [1]), Konzentration usw. abhängt und sich auch bei anderen Lösungsmitteln anders gestalten kann. Diese Ansicht, für die später auch H. Wieland [2]) eintrat, hat sich nach längerer Diskussion durchgesetzt, und entscheidende Beiträge zur Lösung dieser Frage erbrachten besonders auch W. Schlenk und Mair, J. Piccard u. a.

Schlenk und Mair [3]) bestimmten das Molekulargewicht nach der Siedemethode in Benzol und berechneten daraus, daß der Dissoziationsgrad des Hexaphenyläthans in Triphenylmethyl bis zu 29,9 Proz. beträgt. J. Piccard [4]) hat die Annahme eines Gleichgewichts in Lösungen durch kolorimetrische Beobachtungen bestätigt. Er fand, daß eine konzentrierte Lösung des Einwirkungsproduktes von Metall auf Triphenylchlormethan das Molekulargewicht des Hexaphenyläthans zeigte. Als er nun eine fünfprozentige ätherische Lösung in Kohlensäureatmosphäre mit luftfreiem Äther verdünnte, beobachtete er, daß die ursprünglich hellgelbe Flüssigkeit immer intensiver gefärbt wurde, bis sie zuletzt in ein dunkles Orangerot überging. In dem Maße, wie die Lösung verdünnter wurde, geht aber auch das Molekulargewicht zurück. Verdunstet man nun die verdünnten Lösungen unter

---

[1]) In der Wärme z. B. besitzen Triphenylmethyllösungen eine viel intensivere Farbe als bei gewöhnlicher Temperatur. Das Gleichgewicht hat sich eben mit steigender Temperatur stark nach rechts verschoben (s. unten). — [2]) Ber. 42, 3029 (1909). — [3]) Liebigs Ann. 394, 179 (1912). — [4]) Ebenda 381, 349 (1911); s. auch H. Wieland, Ber. 48, 1097 (1915).

Luftabschluß, so findet der umgekehrte Vorgang statt und es kristallisiert zuletzt wieder farbloses Hexaphenyläthan aus.

Der vorgetragenen klaren, allen Verhältnissen Rechnung tragenden Ansicht fehlte noch die Verallgemeinerung. Und dieses Schlußglied in der Kette der Beweise für die Möglichkeit der Existenz freier Radikale hat W. Schlenk mit seinen Schülern erbracht. Es gelang ihm nämlich, mehrere Analoga des Triphenylmethyls aus Lösungen der Verbindungen:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5.C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CCl \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CCl \qquad \begin{matrix} C_6H_5C_6H_4 \\ C_6H_5C_6H_4 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\Big\rangle CCl$$

I II III

durch Eliminierung des Chlors mit Naturkupfer darzustellen. Es entstanden Körper, die eine ähnliche Reaktionsfähigkeit zeigten wie Triphenylmethyl. Die ceteris paribus aus I erhaltene Lösung war orange, die aus II entstehende tiefrot und die aus III sich bildende tiefviolett gefärbt.

Die festen Verbindungen aus I und II waren farblos, die aus III dagegen tiefviolettfarbig und leicht zersetzlich. Das deutete darauf hin, daß die festen Verbindungen aus I und II wie farbloses Hexaphenyläthan die doppelte Molekulargröße besitzen, die aus III dagegen monomolekular ist, also das freie Radikal Tribiphenylmethyl $(C_6H_5.C_6H_4)_3C$ darstellt. Die Molekulargewichtsbestimmung bestätigte das. Völlig rein und getrocknet ist dies organische Radikal ein graugrünes Kristallpulver vom Schmelzpunkt 186° und sowohl in fester Form als auch in Lösung überaus empfindlich gegen Sauerstoff. Schlenk hat in Gemeinschaft mit seinen Schülern noch andere feste freie organische Radikale (z. B. Phenyl-p-Biphenyl-α-Naphthylmethyl $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5.C_6H_4 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\Big\rangle C$) erhalten[1], die alle ein stark ungesättigtes Verhalten, besonders gegen Sauerstoff, sowie intensive Farbe zeigen. Auf diese Farbigkeit kommen wir im folgenden Kapitel noch näher zu sprechen.

In Lösungen der Körper aus I und II müßte sich, wie beim Hexaphenyläthan und Triphenylmethyl, das Gleichgewicht:

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \\ Ar \end{matrix}\Big\rangle C—C\Big\langle\begin{matrix} Ar \\ Ar \\ Ar \end{matrix} \rightleftarrows 2\begin{matrix} Ar \\ Ar \\ Ar \end{matrix}\Big\rangle C$$

---

[1]) Liebigs Ann. 394, 195 (1912).

(Ar = Aryl) einstellen, und zwar müßte es der intensiveren Färbung wegen hier stärker nach rechts verschoben sein als bei Triphenylmethyl und Hexaphenyläthan. Das ist in der Tat der Fall. Bei letzterem Körper sind in Lösung ceteris paribus höchstens 10 Proz. in Einzelmoleküle gespalten, bei dem aus I 15 Proz., aus II 80 Proz. Lösungen von Tribiphenylmethyl enthalten natürlich nur monomolekulares Tribiphenylmethyl.

Eine noch stärkere Wirkung als eine Biphenylgruppe bringt ein Naphthylrest hervor. Während Tetraphenyl-dibiphenyläthan

$$\substack{(C_6H_5)_2\\ C_6H_5\,.\,C_6H_4}C{-}C\substack{(C_6H_5)_2\\ C_6H_4\,.\,C_6H_5}$$

in Lösung, wie gesagt, nur zu 15 Proz. dissoziiert ist, ist Tetraphenyldinaphthyläthan:

$$\substack{(C_6H_5)_2\\ C_{10}H_7}C{-}C\substack{(C_6H_5)_2\\ C_{10}H_7}$$

unter analogen Verhältnissen zu 60 Proz. in Diphenyl-naphthylmethyl gespalten.

Man könnte nun denken, daß Äthanderivate mit noch engerer Gruppierung der Substituenten, wie:

C—C, C_6H_5 H_5C_6 und C—C, C_6H_4 H_4C_6, C_6H_5 H_5C_6

Dibiphenylen-diphenyläthan — Dibiphenylen-dibiphenyläthan

noch stärker dissoziiert sind als die besprochenen. Aber gerade das Gegenteil ist der Fall. Sie sind in niedrig siedenden Lösungsmitteln überhaupt nicht, in hoch siedenden wenig dissoziiert. Folgende Verbindungen können dagegen in Lösung als „Methyle" ceteris paribus in den angegebenen Prozenten existieren:

OC, C—C, CO, C_6H_5 H_5C_6

33 Proz.

Diphenyl-dianthronyl

O, C—C, O, C_6H_5 H_5C_6

82 Proz.

Diphenyl-dixanthyl

S, C—C, S, C_6H_5 H_5C_6

14 Proz.

Diphenyl-dithioxanthyl

Erwähnt sei noch, daß auch das Hexanitroäthan:

$$(NO_2)_3C—C(NO_2)_3$$

eine farblose, ziemlich beständige Verbindung vom Schmelzpunkt 142°, auch in Lösung die Erscheinung der Dissoziation im Radikal nicht zeigt.

Nach dem augenblicklichen Stande der Forschung sind somit triftige Gründe dafür vorhanden, daß eine Reihe von Körpern mit dreiwertigem Kohlenstoff, also freie Radikale, sowohl in Lösung als auch in festem Zustande zu existieren vermögen. Von Bedeutung war dann noch die Frage, ob die in Lösung beständigen Radikale etwa mit den Ionen identisch sind, wie sie bei der Einwirkung von Säuren auf Triphenylcarbinol, z. B.

$$(C_6H_5)_3COH + HCl = H_2O + (C_6H_5)_3C^{\cdot} + Cl'$$

entstehen müssen. K. H. Meyer und H. Wieland[1]) konnten diese Frage mit Hilfe der Absorptionsspektren entscheiden. Es zeigte sich dabei, daß Triphenylmethyl und alle oben genannten Triarylmethyle ein äußerst charakteristisches Bandenspektrum besitzen, das einen, auch bei großer Verdünnung noch deutlich sichtbaren, scharf abgegrenzten Streifen aufweist. Die ionisierten gelben Carbinolsalzlösungen haben dagegen bei gleicher Konzentration kontinuierliche Absorption, die weit früher im Bereich der kurzwelligen Strahlen endet.

Das Radikal Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ ist also durchaus verschieden vom Ion Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ und analog ist es mit anderen Triarylmethylen und den binären Verbindungen aus ihren Carbinolen.

Wie kommt es nun, so erhob sich die Frage, daß die Triarylmethyle sich in so eigenartiger Weise aus den völlig substituierten Hexaphenyläthanen bilden können bzw. statt ihrer entstehen? Man dachte zunächst an räumliche Verhältnisse. Sechs so voluminöse Substituenten wie Phenyl vermögen einen so engen Raum, wie ihn Äthan darbietet, vielleicht nicht ohne Zwang oder gar nicht auszufüllen. Infolge einer Art von sterischer Hinderung könnte darum leichte Spaltung oder gar Nichtbildung der Hexaphenyläthane stattfinden.

Dann müßte aber auch Tetraphenylmethan $(C_6H_5)_4C$ leicht spaltbar oder existenzunfähig sein, denn bei ihm sind vier Phenyl-

---

[1]) Ber. 44, 2557 (1911).

gruppen auf einen noch viel engeren Raum zusammengedrängt. Dieser Körper ist aber äußerst beständig, ja sogar bei gewöhnlichem Druck unzersetzt destillierbar (Siedepunkt = 431°) und gleicht in nichts dem Hexaphenyläthan. Danach können sterische Verhältnisse jedenfalls nicht die ausschlaggebende Rolle spielen, und die zurzeit plausibelste Erklärung dürfte wohl Thiele[1]) schon 1902 gegeben haben. Nach ihm ist anzunehmen, „daß dabei nicht nur die Raumerfüllung des Phenyls eine Rolle spielt, sondern auch noch das Vorhandensein kleiner Affinitätsreste an den Kohlenstoffatomen des Benzols. Im Triphenylmethyl wirken drei solcher Reste auf den Methylkohlenstoff, und indem sie ihrerseits ebenfalls Affinität des Methylkohlenstoffs beanspruchen, bleibt für die Bindung eines vierten Radikals anormal wenig Valenz übrig, was dazu führt, daß ein viertes Radikal im allgemeinen nur locker, unter Umständen je nach seiner besonderen Art gar nicht mehr gebunden werden kann“[2]).

Im Jahre 1891 veröffentlichten E. Beckmann und Th. Paul[3]) eine vortreffliche Experimentaluntersuchung, in der sie zeigten, daß Ketone, wie Benzophenon, Phenyl-α-naphthylketon u. a., sich bei Abschluß von Luft in Lösungsmitteln mit Natrium zu intensiv gefärbten Additionsverbindungen (Benzophenonnatrium usw.) vereinigen, die auf ein Molekül Keton ein Atom Natrium enthalten. Etwa 20 Jahre später nahmen W. Schlenk und F. Weickel[4]) das Studium dieser Verbindungen wieder auf, weil sie in ihnen dreiwertigen Kohlenstoff vermuteten, und es gelang ihnen in der Tat, das nachzuweisen. Sie nannten diese Körper mit dreiwertigem Kohlenstoff „Metallketyle“, wobei durch die Endung „yl“ ausgedrückt werden soll, daß die Körper Radikale sind.

Die Einwirkung von Alkalimetallen (besonders K und Na, auch Li) vollzieht sich in vollkommen trockenen, reinen, luftfreien Lösungsmitteln, wie Äther oder Benzol, ohne daß sich eine Spur von Wasserstoff entwickelt. Das entstehende Metallketyl gleicht darin den Triarylmethylen, daß es intensiv farbig und sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft ist. Wenn diese Metallketyle wirklich Radikale sein sollen, so müssen sie einfache Molekular-

---

[1]) Liebigs Ann. 319, 134 (1902). — [2]) Ebenda. Über einen weiteren Fall von dreiwertigem Kohlenstoff s. Pummerer u. Frankfurter, Ber. 47, 1472, 2957 (1914). — [3]) Liebigs Ann. 266, 1 (1891). — [4]) Ber. 44, 1182 (1911); 46, 2840 (1913); 47, 486 (1914).

größe besitzen. Beim Einwirkungsprodukt von Kalium auf Phenylbiphenyl-keton, $C_6H_5.CO.C_6H_4.C_6H_5$, konnten Schlenk und Thal[1]) das durch eine Molekulargewichtsbestimmung auch nachweisen.

Schlenk interpretiert die Bildung der Metallketyle so, daß das Alkalimetall sich an den Kohlenwasserstoff begibt und ihn ersetzt. Dabei bildet sich die Atomgruppe ONa, OK usw., die von dem Kohlenstoffatom, an das sie gebunden ist, einen abnorm hohen Affinitätsbetrag benötigt. Für die vierte Valenz dieses Atoms bleibt dann so wenig Affinität übrig, daß sie sich nicht mehr als normale Valenz betätigen kann. Die allgemeine Form dieser Radikale ist daher:

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>C{-}OMe \quad \text{oder besser} \quad \begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} OMe \\ \end{matrix}.$$

Daß nämlich wirklich an dem besagten Kohlenstoffatom noch Affinitätskraft vorhanden ist, folgt aus der Bildung von Binatriumsalzen der Formel:

$$\begin{matrix} Ar \\ Ar \end{matrix}\!\!>C\!\!<\!\!\begin{matrix} ONa \\ Na \end{matrix},$$

die man unter bestimmten Versuchsbedingungen als rotgefärbte Verbindungen herstellen kann.

Betrachten wir nun Entstehung und Eigenschaften dieser neuen Gruppe von Radikalen. Außer durch Einwirkung von Natrium auf Benzophenon entsteht Benzophenonnatrium auch aus Benzopinakon mit Natriumamalgam oder Natriumalkoholat in trockenem Äther. Schlenk interpretiert diese Bildungsweise durch folgende Reaktionsfolge:

$$\begin{matrix} (C_6H_5)_2:C{-}OH \\ | \\ (C_6H_5)_2:C{-}OH \end{matrix} + \begin{matrix} NaOC_2H_5 \\ NaOC_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} (C_6H_5)_2:CONa \\ | \\ (C_6H_5)_2:CONa \end{matrix}$$

$$\longrightarrow 2(C_6H_5)_2C\!\!<\!\!\begin{matrix} ONa \\ \end{matrix} + 2C_2H_5OH.$$

Es entsteht danach primär das Natriumsalz des Benzopinakons, das aber ganz analog wie Hexaphenyläther in zwei freie Radikale zerfällt.

Wie die Trimethylaryle sind die Metallketyle sehr empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft. Organische Superoxyde sind

---

[1]) Ber. 46, 2840 (1913).

aber hier nicht nachzuweisen, doch ist es nicht ausgeschlossen, daß sie sich intermediär bilden und dann sofort im Sinne des folgenden Schemas unter Ausscheidung von Natriumsuperoxyd zerfallen:

$$\begin{matrix}(Ar)_2CONa \\ (Ar)_2CONa\end{matrix} + O_2 \longrightarrow \begin{matrix}(Ar)_2C\text{-}O\,Na \\ | \\ O \\ | \\ O \\ | \\ (Ar_2)_2C\text{-}O\,Na\end{matrix} \longrightarrow Na_2O_2 + 2\,Ar_2:C:O.$$

Bei der Einwirkung von Wasser auf Benzophenonnatrium wird zunächst das Natrium durch Wasserstoff ersetzt, und das für einen Augenblick sich bildende Radikal $(Ar)_2C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\end{matrix}$ kann sich nun nach seiner Natur entweder zu einem Pinakon oder zu einem Gemisch von Keton und Carbinol umsetzen:

$$2\,(Ar)_2C\begin{matrix}\diagup ONa \\ \diagdown\end{matrix} + 2\,HOH$$

$$\longrightarrow 2\,NaOH + 2\,(Ar)_2C\begin{matrix}\diagup OH \\ \diagdown\end{matrix} \begin{matrix}\nearrow \begin{matrix}(Ar)_2:C\text{-}OH \\ | \\ (Ar)_2:C\text{-}OH\end{matrix} \\ \searrow (Ar)_2:C:O + (Ar)_2CHOH.\end{matrix}$$

Jod reagiert mit der Natriumverbindung des Dibiphenylketons glatt so, daß Jodnatrium abgeschieden und Dibiphenylketon quantitativ zurückgebildet wird.

Interessant ist die Einwirkung von Kohlensäure auf die Metallketyle.

Zunächst addiert sich z. B. beim Phenyl-dibiphenylketonkalium die Kohlensäure, indem sie sich zwischen Alkalimetall und Sauerstoff schiebt, etwa nach folgender Gleichung:

$$2\;\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!\!>\!C\begin{matrix}\diagup OK \\ \diagdown\end{matrix} + 2\,CO_2 = \begin{matrix}\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\text{-}OCO_2K \\ | \\ \begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\text{-}OCO_2K.\end{matrix}$$

Diese Verbindung zersetzt sich mit Wasser einerseits zum Ausgangsketon zurück, andererseits zu Phenyl-biphenylglykolsäure:

$$\begin{matrix}\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\text{-}OCO_2K \\ | \\ \begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\text{-}OCO_2K\end{matrix} + HOH = KHCO_3 + \begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!>\!CO + \begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH \\ CO_2K.\end{matrix}$$

Mit Hilfe der Metallketyle kann man aber auch Triarylmethyle darstellen, wie das folgende Beispiel lehrt: Setzt man zu Phenyl-biphenyl-ketonkalium Tribiphenyl-chlormethan, so entsteht momentan Tribiphenylmethyl:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} OK \\ \; \end{matrix} + ClC(C_6H_4C_6H_5)_3 = \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CO$$
$$+ KCl + \cdots C(C_6H_4C_6H_5)_3.$$

Die oben erwähnte Tatsache, daß Ketone nicht nur ein, sondern auch zwei Natriumatome aufzunehmen vermögen, erinnert an die Additionsfähigkeit von Körpern mit Doppelbindungen für die verschiedensten Elemente und Verbindungen (Halogene, ClOH, HCN, H_2NOH usw.). Darum prüfte W. Schlenk, ob sich Natrium auch an andere mehrfache Bindungen als C=O anlagern lasse. Dabei fand er die überraschende Tatsache, daß es unter geeigneten Versuchsbedingungen gelingt, Natrium außer an =C=O auch an ungesättigte Körper mit den Atomgruppen =C=C=, –C≡C–, =C=N–, –C≡N, –N=N– so zu addieren, daß eine Absättigung des ungesättigten Zustandes herbeigeführt wird. Diese Bindungen sind besonders dann sehr reaktionsfähig gegen Alkalimetall, wenn sie an Arylgruppen geknüpft sind. Stilben $C_6H_5.CH{=}CH.C_6H_5$ z. B. gibt unter geeigneten Versuchsbedingungen, allerdings langsam, die braunviolette Dinatriumverbindung:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CH{-}{-}CH{-}C_6H_5 \\ |\quad\;\; | \\ Na\quad Na \end{matrix},$$

die sich mit Wasser zu Diphenyläthan:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CHNa \\ | \\ C_6H_5.CHNa \end{matrix} + \begin{matrix} HOH \\ \\ HOH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH_2 \\ | \\ C_6H_5.CH_2 \end{matrix} + 2\,NaOH,$$

mit Kohlensäure zu diphenylbernsteinsaurem Natrium:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CHNa \\ | \\ C_6H_5\;CHNa \end{matrix} + \begin{matrix} CO_2 \\ \\ CO_2 \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5.CH.COONa \\ | \\ C_6H_5.CH.COONa \end{matrix},$$

mit Sauerstoff wieder zu Stilben:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CHNa \\ | \\ C_6H_5\;CHNa \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ \| \\ O \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5{-}CH \\ \| \\ C_6H_5{-}CH \end{matrix} + Na_2O_2$$

umsetzt.

as-Diphenyläthylen $(C_6H_5)_2C{=}CH_2$ vereinigt sich in ätheri scher Lösung mit Natrium zu einer ziegelroten Dinatriumverbin dung des Tetraphenylbutans, was **Schlenk** folgendermaßen fo muliert:

$$2\,(C_6H_5)_2C{=}CH_2 + 2\,Na = 2\left(\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\,.\,Na\\ \quad\;\; | \\ \quad\; CH_2 \ldots\end{array}\right) \longrightarrow \begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\,.\,Na\,Na\,.\,C(C_6H_5)_2\\ \qquad\quad | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad H_2C \text{———} CH_2\end{array}$$

Das mit den Phenylgruppen vereinigte Kohlenstoffatom ist dem Natrium gegenüber viel reaktionsfähiger als das andere. Darum addiert sich das monatomare Metall an dieser Stelle zu dem in die Klammer eingeschlossenen unbeständigen Zwischenprodukt. Bevor nun das zweite Kohlenstoffatom der Doppelbindung die gleiche Addition eingeht, vereinigen sich die beiden Radikale mit sich selbst. Auch diese Verbindung addiert zwei Mole Kohlensäure und gibt das Natriumsalz der Tetraphenylbutan-dicarbonsäure.

Benzophenon-phenyl-imid $(C_6H_5)_2C{=}NC_6H_5$ nimmt zwei Atome Natrium auf und bildet die Verbindung:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\text{—}NC_6H_5\\ \qquad\quad\;\; | \quad\; | \\ \qquad\quad Na \; Na\end{array},$$

die mit **Wasser** unter Ersatz der Natriumatome durch Wasserstoff, mit Kohlensäure unter Addition von Dicarbonsäure:

$$\begin{array}{l}(C_6H_5)_2C\text{———}N\text{–}C_6H_5\\ \qquad\quad\;\; | \qquad\quad | \\ \qquad\quad CO_2Na\;CO_2Na\end{array}$$

reagiert.

Azobenzol vermag ein Additionsprodukt der Formel:

$$\begin{array}{l}C_6H_5\,.\,N\text{—}N\text{–}C_6H_5\\ \qquad\quad | \quad\;\; | \\ \qquad\quad K \quad K\end{array}$$

zu geben, das analog reagiert wie die vorher beschriebenen Alkaliverbindungen.

Bei den Additionsprodukten von Natrium an Ketone, z. B. Phenyl-biphenyl-keton-dinatrium:

$$\begin{array}{ccc}C_6H_5 & & ONa\\ & \diagdown\!\!C\!\!\diagup & \\ C_6H_5C_6H_4 & \diagup\quad\diagdown & Na\end{array}$$

zeigen die zwei Metallatome insofern ein verschiedenes Verhalten, als das eine (an Kohlenstoff gebundene) im allgemeinen noch reaktionsfähiger ist als das andere. Bei gemäßigter Einwirkung

von Sauerstoff oder auch Jod auf die Dinatriumverbindung entsteht nachweisbar intermediär das Metallketyl, also die Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff, die sich dann bei Überschuß von Sauerstoff weiter zum Keton umsetzt, z. B.:

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} ONa \\ Na \end{matrix} + O_2 = 2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} ONa \\ \end{matrix} + Na_2O_2,$$

$$2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\begin{matrix} ONa \\ \end{matrix} + O_2 = 2\ \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C:O + Na_2O_2.$$

Selbstverständlich hat es nicht an Versuchen gefehlt, die Metallketyle statt als Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff als lockere Metalladditionsprodukte an Ketone usw. anzusehen. Schmidlin[1]) setzt sie in Analogie mit den farbigen Molekülverbindungen, die Ketone mit Metallchloriden bilden. Wir werden darauf im Kapitel „Farbe und chemische Konstitution“ zurückkommen.

Hier mögen aber noch neuere und neuste Untersuchungen von W. Schlenk und seinen Schülern über labile Verbindungen von Natrium mit organischen Radikalen erwähnt sein. Zunächst vermag das Radikal Triphenylmethyl mit Natrium das Triphenylmethyl-natrium $(C_6H_5)_3CNa$ zu bilden[2]), einen Körper von ähnlicher, aber noch größerer Reaktionsfähigkeit als die Grignardschen organischen Magnesiumverbindungen. Dann gelang es Schlenk in Gemeinschaft mit Johanna Holtz[3]), auch noch folgende Alkaliverbindungen herzustellen: Natriummethyl $NaCH_3$, Lithiummethyl $LiCH_3$, Natriumäthyl NaC_2H_5, Lithiumäthyl LiC_2H_5, Natriumpropyl NaC_3H_7, Natrium-n-oktyl NaC_8H_{17}, Natriumphenyl NaC_6H_5, Lithiumphenyl LiC_6H_5, sowie Natriumbenzyl $NaCH_2C_6H_5$.

Alle diese Körper sind bis auf Natriumbenzyl, das intensiv rot gefärbt ist, farblose, zum Teil unlösliche, amorphe, zum Teil in Benzin und Benzol lösliche, kristallisierbare Verbindungen, die sich beim Erhitzen zersetzen, ohne zu schmelzen. Gegen Sauerstoff sind sie so empfindlich, daß sie sich an der Luft sofort entzünden. Diese Entflammbarkeit nimmt aber bei den Alkylverbindungen mit steigender Größe des Alkylrestes ab. Auf den Unterschied der Bindung des Alkalis in den farbigen und farblosen

[1]) „Das Triphenylmethyl“, S. 186. Stuttgart 1914. — [2]) Vgl. W. Schlenk u. R. Ochs, Ber. 49, 608 (1916). — [3]) Ber. 50, 262 (1917).

Körpern kommen wir im folgenden Kapitel näher zu sprechen. Hier seien nur zwei Umsetzungen dieser Verbindungen mitgeteilt, die von besonderer theoretischer Bedeutung sind.

Bekanntlich kann Stickstoff nur dann fünf Valenzen betätigen, wenn mindestens eine oder auch zwei Valenzen mit Atomen oder Atomgruppen behaftet sind, die entgegengesetzten chemischen Charakter haben wie andere, z. B. $(CH_3)_4NCl$, $(CH_3)_4NONO_2$ usw.[1]. Aus diesem Grunde war es bisher noch nicht möglich, Verbindungen, die fünf Kohlenstoffatome am Stickstoff sitzen haben, wie $(CH_3)_5N$, darzustellen. Als nun W. Schlenk und Johanna Holtz[2]) Triphenylmethylnatrium mit Tetramethylammoniumchlorid unter geeigneten Versuchsbedingungen zusammenbrachten, fand folgende doppelte Umsetzung statt:

$$(C_6H_5)_3CNa + Cl.N(CH_3)_4 = NaCl + (C_6H_5)_3C.N(CH_3)_4$$

und es gelang so, die oben angedeutete Lücke auszufüllen und einen Körper darzustellen, der fünf Kohlenstoffatome an einem Stickstoffatom enthält: das Triphenyl-methyltetramethyl-ammonium $(C_6H_5)_3C.N(CH_3)_4$. Es bildet prächtig flimmernde, rote Kristalle mit schönem blauen Metallglanz.

Noch ein zweites Beispiel eines solchen Körpers konnten die beiden Forscher beibringen[3]), als sie Natriumbenzyl mit Tetramethylammoniumchlorid umsetzten. Nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH_2.Na + ClN(CH_3)_4 = NaCl + C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_4$$

vereinigten sich die Verbindungen zum Benzyl-tetramethyl-ammonium, das ein feinkörniges rotes Pulver darstellt. Beide völlig organisch substituierten Ammoniumverbindungen verhalten sich chemisch durchaus analog. Überaus empfindlich gegen Sauerstoff, setzen sie sich mit Wasser und Kohlensäure folgendermaßen um:

$$(C_6H_5)_3C.N(CH_3)_4 + HOH = (C_6H_5)_3CH + HON(CH_3)_4,$$
$$C_6H_5.CH_2.N(CH_3)_4 + HOH = C_6H_5.CH_3 + HON(CH_3)_4,$$
$$(C_6H_5)_3C.N(CH_3)_4 + CO_2 = (C_6H_5)_3.C.CO_2.N(CH_3)_4.$$

Im letzteren Falle schiebt sich die Kohlensäure ganz analog zwischen den Triphenylmethyl- und den Tetramethylammoniumrest wie beim Natriumtriphenylmethyl:

$$(C_6H_5)_3CNa + CO_2 = (C_6H_5)_3CCO_2Na,$$

und bildet das Tetramethylammoniumsalz der Triphenylessigsäure.

---

[1]) Vgl. A. Lachmann, Ber. 33, 1035 (1900). — [2]) Ber. 49, 603 (1916). — [3]) Ber. 50, 274 (1917).

Das Radikal $(C_6H_5)_3C$ kann also in den Ammoniumverbindungen Atome und Atomgruppen wie Cl, ONO_2 usw. ersetzen und auch aus der Tatsache, daß die Lösung des Triphenylmethyltetramethyl-ammoniums in Pyridin den elektrischen Strom leitet, muß man auf salzartigen Charakter, auf sogenannte homogene Bindung zwischen dem Triphenylmethyl- und dem Tetramethylammoniumrest schließen. Man kann auch hierin eine Bestätigung der Erfahrung finden, daß nicht nur die Natur der Elemente, sondern auch deren molekularer Aufbau für das chemische Verhalten einer Verbindung ausschlaggebend ist[1]).

Aber nicht allein kohlenstoff-, sondern auch stickstoffhaltige organische Radikale sind seit kurzem bekannt und gut untersucht. Die anorganischen Radikale NO und NO_2 haben in der organischen Chemie Gegenstücke gefunden. Wir verdanken ihre Kenntnis den bahnbrechenden Arbeiten von H. Wieland. Bei der Darstellung von bitertiären aromatischen Hydrazinen der allgemeinen Formel: $Ar_2N.NAr_2$ machte man die Beobachtung, daß der Zusammenhalt der zwei Stickstoffatome bei diesen Körpern in hohem Maße beeinflußt wird durch den Charakter der aromatischen Substituenten. Farbloses Tetraphenylhydrazin

$$(C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2$$

zerfällt unschwer so, daß die N.N-Bindung mitten durchgespalten wird und daß dadurch die Radikale $(C_6H_5)_2N$ mit zweiwertigem Stickstoff gebildet werden. Diese Spaltung in Radikale kann nun, wie Wieland und seine Schüler feststellten, erschwert oder noch erleichtert werden, wenn man in die Phenylgruppen des Tetraphenylhydrazins einerseits Substituenten wie C_6H_5, NO_2, andererseits Gruppen wie CH_3, OCH_3 einführt[2]). In der Reihe der Verbindungen:

p-Di-Nitrotetraphenylhydrazin . . . $\frac{C_6H_5}{O_2NC_6H_4}\!>\!N-N\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_4NO_2}$

p-Mononitrotetraphenylhydrazin . . $\frac{C_6H_5}{C_6H_5}\!>\!N-N\!<\!\frac{C_6H_5}{C_6H_4NO_2}$

p-Tetrabiphenylhydrazin . . . . . . $\frac{C_6H_5.C_6H_4}{C_6H_5.C_6H_4}\!>\!N.N\!<\!\frac{C_6H_4.C_6H_5}{C_6H_4.C_6H_5}$

---

1) Vgl. Kehrmann, Ber. 47, 3055 (1914). — 2) Vgl. H. Wieland, „Die Hydrazine“, S. 72 ff., Stuttgart 1913, sowie Ber. 48, 1078, 1098, 1112 (1915).

Tetraphenylhydrazin . . . . $(C_6H_5)_2N.N(C_6H_5)_2$

p-Ditolyl-diphenylhydrazin . . . . . $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3CC_6H_4 \end{matrix}\!>\!N.N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$

p-Tetratolylhydrazin . . . . $\begin{matrix} H_3CC_6H_4 \\ H_3CC_6H_4 \end{matrix}\!>\!N.N\!<\!\begin{matrix} C_6H_4.CH_3 \\ C_6H_4.CH_3 \end{matrix}$

p-Dianisyl-diphenylhydrazin . . . . $\begin{matrix} C_6H_5 \\ H_3COC_6H_4 \end{matrix}\!>\!N.N\!<\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}$

o-Tetratolylhydrazin . . . . $\begin{matrix} H_3C.C_6H_4 \\ H_3C.C_6H_4 \end{matrix}\!>\!N.N\!<\!\begin{matrix} C_6H_4CH_3 \\ C_6H_4CH_3 \end{matrix}$

p-Tetraanisylhydrazin . . . . $\begin{matrix} H_3COC_6H_4 \\ H_3CC_6H_4 \end{matrix}\!>\!N.N\!<\!\begin{matrix} C_6H_4OCH_3 \\ C_6H_4OCH_3 \end{matrix}$

Tetra-[p-dimethylamino]-tetraphenyl-hydrazin:

$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2:N.N:[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$

nimmt die Tendenz, in Radikale zu dissoziieren, von oben nach unten zu. Man kann das oft in frischen Lösungen der Verbindungen erkennen, die, analog wie bei den hexasubstituierten Äthanen und den daraus entstehenden Methylverbindungen, bei den Hydrazinen farblos und den Spaltstücken farbig (gelb) sind. Die beiden ersten Hydrazine lassen zwar noch kein Anzeichen einer Dissoziation erkennen. Die folgenden spalten sich in steigendem Maße bei 90°, doch setzt sich dann das freie Radikal zu rasch um, um eine klare Reaktion zu geben. Hier kann man aber durch Bestrahlen der festen Verbindungen durch Kathodenstrahlen die Radikalspaltungen sichtbar machen. Tetraphenylhydrazin wird bereits nach kurzer Bestrahlung intensiv grün, verliert diese Farbe aber wieder völlig, wenn man die Bestrahlung unterbricht [1]). Die Lösungen der letzteren drei Hydrazine enthalten in der Kälte bereits freie Radikale. In analoger Weise, wie beim Hexaphenyläthan und Triphenylmethyl, hat man nach J. Piccard [2]) auch beim Tetranisylhydrazin durch Untersuchung der Absorption in verschieden konzentrierten Lösungen scharf auf optischem Wege den Nachweis führen können, daß dieser Körper in das grüne, farbige Dianisylstickstoffradikal zu dissoziieren vermag.

Beim Tetra-[p-dimethylamino]-tetraphenylhydrazin ließ sich in Lösung auch durch die Bestimmung des Molekulargewichtes

---

[1]) Hexaphenyläthan verhält sich analog. — [2]) Vgl. Liebigs Ann. 381, 347 (1911) und Wieland, „Die Hydrazine“, S. 75—76.

einwandfrei feststellen, daß es in die Radikale dissoziiert ist, und zwar in Benzol zu 10 Proz., in Nitrobenzol zu 21 Proz.[1]).

Die freien Diarylstickstoffradikale sind indessen lange nicht so beständig wie Stickoxyd, ja nicht einmal so existenzfähig wie Triphenylmethyl. Besonders gegen Temperaturerhöhung sind sie, auch in Lösung, sehr empfindlich, und je vier Moleküle zersetzen sich dabei rasch so, daß ein Reduktionsprodukt und ein Polymerisationsprodukt (ein Perazin) entsteht, z. B.:

$$4\,\frac{H_3CO{-}C_6H_4}{H_3CO{-}C_6H_4}\!\!>\!N \longrightarrow 2\,\frac{H_3COC_6H_4}{H_3COC_6H_4}\!\!>\!NH \longrightarrow$$

H_3CO—[Perazin-Ringsystem mit zwei N, je N—$C_6H_4OCH_3$]—OCH_3 [2])

Diese Veränderung erfolgt in siedender Benzollösung bei den Hydrazinen des mittleren Teiles obiger Reihe bereits in 10 bis 30 Minuten.

Wie Sauerstoff für die Triarylmethyle, so ist Stickoxyd für die Diarylstickstoffe das charakteristischste Reagens. Es wird glatt von ihnen addiert:

$$Ar_2N + NO = Ar_2N.NO.$$

Beim Tetraanisylhydrazin und Tetra-[p-dimethylamino]-tetraphenylhydrazin erfolgt diese Absorption des NO schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, bei den anderen erst in der Wärme spaltbaren Hydrazinen bei 80 bis 100°. Durch die Aufnahme von Stickoxyd wird dabei die sonst erfolgende Zersetzung der Radikale bei dieser Temperatur hintangehalten.

Wie mit dem anorganischen Radikal NO vereinigen sich Diarylstickstoffe auch mit den organischen Triarylmethylradikalen unter Addition zu Triphenylmethyl-diarylaminen:

$$Ar_2N + C(C_6H_5)_3 = Ar_2N.C(C_6H_5)_3.$$

Diese Verbindungen sind von relativ großer Beständigkeit und zeigen erst bei 130 bis 140° Anzeichen eines rückwärtigen Zerfalles.

---

[1]) H. Wieland, Ber. 48, 1078 (1915). — [2]) Analog beim Tetra-[p-dimethylamino]-tetraphenylhydrazin.

Außer Radikalen mit zwei- hat man auch solche mit vierwertigem Stickstoff isolieren können.

Aus Diphenylhydroxylamin und einigen seiner im Benzolkern substituierten Derivate gelang es Heinrich Wieland in Gemeinschaft mit M. Offenbächer[1]) und Karl Roth[2]), durch Entziehung vom Wasserstoff Diarylstickstoffoxyde, z. B.

$$(C_6H_5)_2NOH - H = (C_6H_5)_2N{=}O$$

zu erhalten. Diphenylstickstoffoxyd z. B. ist eine prachtvoll kristallisierte Substanz, die schon durch ihre tiefrote Farbe an NO_2 erinnert und gleich diesem ein charakteristisches Bandenspektrum besitzt. Wie NO_2 zeigt Diphenylstickstoffoxyd die starke Reaktionsfähigkeit eines Radikals und tritt auch mit anderen Radikalen wie Stickoxyd, Triphenylmethyl und einem Derivat des Diphenylstickstoffs in Reaktion. Wieland und Roth zeigten, daß bei dieser Reaktion die Radikale sich zuerst an ihren freien Valenzen vereinigen und daß dann eventuell erst andere Produkte durch sekundäre Reaktionen entstehen, z. B.

$$(C_6H_5)_2NO + NO_2 \longrightarrow (C_6H_5)_2\overset{\overset{O}{\|}}{N}.NO_2 \longrightarrow (O_2NC_6H_4)(C_6H_5)NOH$$

$$\longrightarrow (NO_2C_6H_4)(C_6H_5)N{=}O \longrightarrow (O_2NC_6H_4)(C_6H_5)\overset{\overset{O}{\|}}{N}.NO_2$$

$$\longrightarrow (O_2NC_6H_4)_2NOH \longrightarrow (O_2NC_6H_4)_2N{=}O.$$

$$(O_2NC_6H_4)_2N{=}O + C(C_6H_5)_3 \longrightarrow (O_2NC_6H_4)_2\overset{\overset{O}{\|}}{N}.C(C_6H_5)_3$$

oder

$$(O_2NC_6H_4)_2NOC(C_6H_5)_3.$$

Für ein intermediäres Auftreten freier Radikale mit vierwertigem Stickstoff bei der Bildung von N–N'-Dialkyl-[N, γ, N', γ'-tetrahydro-γ-γ'-dipyridylen

```
      ,CH=CH         ,CH=CH
R.N<          >CH—CH<         >NR
      `CH=CH         `CH=CH
```

durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Alkylpyridiniumhalogenide hat Bruno Emmert[3]) gewichtige Gründe beigebracht. Dieser Forscher erhielt die gleichen Verbindungen auch durch

---

[1]) Ber. 47, 2111 (1914). — [2]) Ber. 53, 210 (1920). — [3]) Ber. 52, 370 (1920).

Elektrolyse von Alkyl-pyridiniumsalzen. Er erklärt den Mechanismus der Reaktion so, daß an der Kathode zunächst Alkylpyridinium-Ionen entladen werden, die primär Radikale der Formel I bilden. Letztere gehen dann durch Verschiebung der Valenzen in Radikale der Formel II

```
       /CH—CH                    /CH=CH
R.N—  \  / \CH   ——>   R.N          \CH
  |\CH—CH                    \CH=CH|
        I                          II
```

über, von denen zwei zu einem Dipyridyl zusammentreten. Durch Auflösen in geeigneten Lösungsmitteln, wie Alkohol, werden diese Dipyridyle wieder in die freien Radikale gespalten, wobei tiefblaue Färbungen entstehen. Jod reagiert mit solchen Lösungen unter Entfärbung nach der Gleichung:

$$2\,R\underset{|}{N}C_5H_5 + J_2 = 2\,J.(R).NC_5H_5.$$

Im Anschluß an Wielands Arbeiten untersuchte H. Lecher[1]), ob die Farbenänderungen, die gewisse Schwefelverbindungen beim Lösen und Schmelzen erleiden, nicht auch von Spaltung in schwefelhaltige Radikale herrühren. Farbloses Diphenyldisulfid $C_6H_5.S.S.C_6H_5$ löst sich in allen indifferenten Lösungsmitteln mit schwach gelber Farbe auf, die sich beim Erwärmen vertieft. Bei 60 bis 62° schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit, die wieder zu farblosem Disulfid erstarrt.

p-Dimethylanilino-disulfid $(H_3C)_2N.C_6H_4.S.S.C_6H_4N(CH_3)_2$ ist bereits im festen Zustande gelb, aber auch seine gelben Lösungen und Schmelzen werden beim Erhitzen kräftiger gelb, beim Abkühlen wieder heller.

Die Analogie in der Konstitution dieser Disulfide mit Hexaaryläthanen und Tetraarylhydrazinen machte es wahrscheinlich, daß hier eine Spaltung in Radikale mit einwertigem Schwefel $C_6H_5.S$ und $(H_3C)_2N.C_6H_4.S$ stattfinden könne.

Kolorimetrisch ließ sich aber keine Änderung der Atomfolge und Molekulargröße nachweisen. Das chemische Verhalten beider Verbindungen sprach nur für eine Auflockerung der Bindung

---

[1]) Ber. 48, 524, 1425 (1915); s. a. Untersuchungen über aromatische Disulfide. Habilitationsschrift von Hans Lecher. München 1920.

zwischen den beiden Schwefelatomen, die auch wohl den Farbenwechsel verursacht. Als man nämlich Xylollösungen von Phenyldisulfid oder p-Dimethylanilino-disulfid mit methyliertem Natrium kochte, entstanden Natriummerkaptide im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5.S.S.C_6H_5 + 2\,Na = 2\,C_6H_5.SNa$$
$$(H_3C)_2N.C_6H_4.S.S.C_6H_4N(CH_3)_2 + 2\,Na = 2\,(H_3C)_2NC_6H_4.SNa.$$

Auch mit Triphenylmethyllösungen fand leicht folgende Umsetzung zu 1-Dimethylamino-phenyl-4-triphenylmethylsulfid statt:

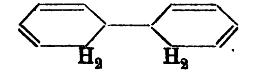
$$(H_3C)_2N.C_6H_4.S\ldots S.C_6H_4.N(CH_3)_2 + 2\,(C_6H_5)_3C$$
$$= 2\,(H_3C)_2NC_6H_4.S.C(C_6H_5)_3.$$

Betrachten wir zum Schluß noch einmal kurz das Schicksal der Radikale im Laufe der Entwickelung. Ursprünglich hielt man sie für Atomkomplexe, die ähnlich wie Elemente aus einer Verbindung in die andere übergehen können und die auch wie Elemente isolierbar sein müssen. Der Begriff eines Radikals schloß seine reale Existenzmöglichkeit in sich. Als aber alle Versuche, Radikale zu isolieren, schließlich doch fehlschlugen, ward der Begriff ein rein formaler, und bis etwa zur Jahrhundertwende bezeichnete man als Radikale Atomkomplexe, die bei chemischen Umsetzungen unverändert bleiben. Dabei war es völlig belanglos, ob diese Gruppen in freiem Zustande auch zu existieren vermögen. Nun sehen wir, daß die Chemiker der Wahrheit am nächsten kamen, die glaubten, daß Radikale auch wirklich frei existieren können und daß sie große Reaktionsfähigkeit haben müßten. H. Wieland beschränkt jetzt den Begriff des Radikals auf freie ungesättigte Komplexe von atomartigem Charakter und von abnormer Valenzzahl. Diese Radikale sind verschieden von den Ionen, die eben wegen ihrer elektrischen Ladung keine Radikale sind.

Daß freie Radikale bisher nur vereinzelt dargestellt werden konnten, liegt an ihrer großen Reaktionsfähigkeit (Energiegehalt), die sie zu Verbindungen mit anderen Atomen oder Atomkomplexen oder mit sich selbst treibt.

Während bisher nur vereinzelte Chemiker freie Radikale bei chemischen Umsetzungen annahmen, wird man jetzt deren intermediäres Auftreten bei Spaltungen und Umlagerungen allgemeiner in Betracht ziehen müssen. Dadurch dürften meines Erachtens bisher hinderliche Schranken fallen und ein neues Gebiet der

exakten Exegese chemischer Reaktionen eröffnet werden. Bisher hat es an Erklärungsversuchen dieser Art durchaus nicht gefehlt, aber man hat dabei den experimentellen Boden der Forschung zu sehr verlassen. Selbst wenn die Formulierung einer Reaktion auf das intermediäre Auftreten von Radikalen hinzuweisen scheint, muß man vorsichtig sein. Denn die Entscheidung, ob bei einer Reaktion freie Radikale auftreten, ist meist nicht leicht experimentell zu erbringen. Für jeden Fall müssen besondere Methoden erst ausgearbeitet werden, und H. Wieland[1]) zeigt an zwei Beispielen, wie man hier Irrtümern ausgesetzt sein kann. „Nehmen wir ... die pyrogene Zersetzung des Benzols zu Diphenyl und Wasserstoff und die Synthese des Äthans aus der Einwirkung von Natrium auf Brommethan (Würtzsche Synthese), so könnte man es auf den ersten Anblick für durchaus sicher halten, daß die beiden Kohlenwasserstoffe aus der Polymerisation der primär gebildeten Radikale Phenyl und Methyl hervorgehen. Neben dieser zweifellos wahrscheinlichen Auffassung gibt es aber noch andere Möglichkeiten, die zum mindesten auszuschließen wären. So z. B. die, daß anfangs zwei Moleküle Benzol sich unter Addition polymerisieren zu:



und daß dieses Dihydro-biphenyl dann erst Wasserstoff abspaltet. Für die Würtzsche Reaktion ist es sogar durchaus plausibel, daß sie über eine sehr reaktionsfähige, komplexe Natriumverbindung führt[2]), ebenfalls ohne Zwischenbildung des Radikals Methyl."

Bei der Benzidinumlagerung und der mit ihr verwandten O. Fischer-Heppschen Umlagerung der Diarylnitrosamine in p-Nitrosodiarylamine konnte es Wieland ausschließen, daß sie auf eine Dissoziation in die Radikale $C_6H_5.NH$ und $(C_6H_5)_2N$ zurückzuführen sind. „Denn aus Tetraphenylhydrazin, das der Benzidinumlagerung gerade so wie Hydrazobenzol fähig ist, entsteht gerade dann, wenn es in die Radikale $(C_6H_5)_2N$ dissoziiert ist, kein Diphenylbenzidin, und auch p-Nitrosodiphenylamin wird nicht gebildet, wenn die Radikale NO und $(C_6H_5)_2N$ zusammentreffen[3])."

---

[1]) Ber. 48, 1098 (1915). — [2]) Amer. Chem. Journ. 29, 588 (1903); Ber. 48, 1100 (1915). — [3]) Ber. 48, 1100 (1915).

XIV.

Farbe und chemische Konstitution.

Das uns wahrnehmbare weiße Licht ist bekanntlich aus verschiedenfarbigen Lichtarten zusammengesetzt. Durch ein Prisma z. B. kann man weißes Licht in die Farben:

Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett

und ihre Übergänge trennen. Diese Zerlegung beruht darauf, daß die Lichtarten des weißen Lichtes verschieden stark brechbar (d. i. aus der ursprünglichen Richtung ablenkbar) sind, Rot am schwächsten, Violett am stärksten, die anderen ihrer Zwischenlage entsprechend. Diese Lichtarten pflanzen sich in Luft mit nahezu gleicher Geschwindigkeit durch eine Wellenbewegung des Äthers fort.

Fig. 21.

Wenn bei einer transversalen Wellenbewegung ein Teilchen (Oszillator wie Elektron, Ion usw.) sich einmal hin und her bewegt (von o nach a, zurück nach o, hinunter nach b und zurück nach o), so führt es eine „Schwingung" aus. Dabei schreitet die Wellenbewegung um eine Wellenlänge λ fort. Die Zeit eines Hin- und Herganges heißt Schwingungsdauer oder Periode und wird mit τ (oder auch T) bezeichnet. Der reziproke Wert von τ heißt Schwingungszahl n. Frequenz ν nennt man die Zahl der Schwingungen in 2π Sekunden:

$$\nu = \frac{2\pi}{\tau}.$$

Amplitude oder Schwingungsweite heißt der Abstand der äußersten Lagen eines Teilchens von der Gleichgewichtslage (in Fig. 21 die Strecke cd).

Die verschiedenen Farben haben dabei Wellen von verschiedener Länge. Wellenlängen mißt man selten in cm oder mm, sondern meist in Mikro-Millimeter $\mu\mu$:

$$1\,\mu\mu = 0{,}000001\,\text{mm} = 10^{-6}\,\text{mm}.$$

Oft gebräuchlich ist auch die Messung in Ångström-Einheiten:

$$1\ \text{Å.-E.} = 10^{-7}\,\text{mm} = 10^{-8}\,\text{cm}.$$

Bei graphischen Darstellungen benutzt man häufig die „reziproke Ångström-Einheit“. Sie stellt die Anzahl der Schwingungen auf 1 mm dar.

Beispiel: Die D-Linie (Na-Licht) hat eine Wellenlänge von 0,0005892 mm = 589,2 $\mu\mu$ = 5892 Å.-E., eine Schwingungszahl von $\frac{10^7}{5892}$ = 1697,2 oder rund 1700 Schwingungen auf 1 mm.

Die Länge der Wellen des Lichtes der Fraunhoferschen Linie A im Rot beträgt 0,00076 mm, die der Linie H im Violett 0,000393 mm [1]). Lichtarten (Strahlungen) von diesen Wellenlängen (λ) vermögen wir mit unseren Augen noch direkt wahrzunehmen. Es gibt indessen im weißen Licht noch Strahlungen mit größeren und kleineren Wellenlängen, die wir nur durch besondere Hilfsmittel, gleichsam indirekt, wahrnehmen können. Sie liegen jenseits des Rots und Violetts und sind als ultrarotes und ultraviolettes Licht bekannt. Mehr oder weniger gut erforscht sind die Strahlungsgebiete von folgenden Wellenlängen:

Ultrarote Strahlen	Sichtbare Strahlen	Ultraviolette Strahlen
λ = 0,06—0,00076 mm	λ = 0,00076—0,0004 mm	λ = 0,0004—0,0001 mm

Bedenkt man, daß es auch noch Strahlungen mit Wellenlängen von über 0,06 mm und unter 0,0001 mm gibt, so sieht man, daß die sichtbare Strahlung nur ein ganz kleiner Bruchteil der Gesamtstrahlung ist. Darum ist es Willkür, wenn man bei optischen Untersuchungen nur den dem Auge sichtbaren Teil des Spektrums in Betracht zieht, und wir werden bei den Absorptionserscheinungen des Lichtes sehen, daß dies Verfahren zu sehr einseitigen Auffassungen geführt hat.

Wenn man weißes Licht durch farbige Körper oder Lösungen hindurchgehen läßt, so verschwinden aus dem Gemisch von Strahlen aller Wellenlängen Strahlungen gewisser Wellenlängen, sie werden absorbiert, und darum erscheinen die Körper oder Lösungen farbig. Verschwindet so z. B. Rot, so erscheint das durchgegangene Licht blaugrün, d. h. als Mischung der Spektrumfarben ohne Rot. Es ergänzen sich somit Rot und Blaugrün zu Weiß und darum sagt man: Blaugrün ist die Komplementärfarbe von Rot oder Rot ist die Komplementärfarbe von Blaugrün. Zerlegt man Licht, das z. B. durch eine farbige Lösung hindurchgegangen

---

[1]) Oder 760 bzw. 393 $\mu\mu$.

ist, durch ein Prisma, so erhält man ein Spektrum, in dem gewisse Farben fehlen und das wir Absorptionsspektrum nennen. Willkürlich unterscheidet man einseitige und zweiseitige Absorptionsspektren, bei ersteren wird nur die eine Hälfte, z. B. die blaue, bei letzteren werden beide Hälften, etwa blaue und rote, absorbiert. Ferner beobachten wir Bandenspektren, bei denen infolge der Absorption innerhalb des Spektrums mehr oder weniger dunkle Banden auftreten, usw. Solche Absorptionsspektren gibt es nun auch in den unserem Auge nicht sichtbaren Teilen des Spektrums, im Ultrarot und Ultraviolett, wie man auf photographischem u. a. Wege nachgewiesen hat. Benzol z. B., das unseren Augen farblos erscheint, zeigt ein kompliziertes Absorptionsspektrum im Ultraviolett. In rein wissenschaftlichem Sinne ist Benzol also durchaus kein farbloser, sondern ein farbiger Körper und wie Benzol, so verhalten sich viele andere für unsere Augen farblose Körper. Hartley, der die Absorptionsverhältnisse im Ultraviolett studierte, hat das Problem dadurch sehr erweitert und ihm ganz neue Seiten abgewonnen [1]).

Er fand, daß von den oben erwähnten Absorptionsspektren diejenigen ein besonderes Interesse verdienen, die eine oder mehrere eventuell zahlreiche Banden besitzen. Das waren vor allem Benzolderivate, aber auch Pyridin-, Pyrazin- und überhaupt Körper mit sogenannten aromatischem Charakter. Derivate der Fettreihe hatten meist kontinuierliche Absorption, doch wurden später auch hier Bandenspektren, also selektive Absorption bei manchen Ketonen, Diketonen u. a. beobachtet.

Während Benzol nur im Ultravioletten absorbiert, unserem Auge also farblos erscheint, ist Nitrobenzol gelb und hat bereits ein Absorptionsspektrum im sichtbaren Teil des Spektrums. Analog ist es mit Anilin. Hartley faßt es nun so auf, daß durch Einführung gewisser Gruppen (sogenannter chromophorer Gruppen) in eine Verbindung, wie Benzol, die Absorptionsbanden aus dem dem Auge unsichtbaren in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben werden, und durch andere Gruppen können die Absorptionsbanden entweder nach der einen oder anderen Seite des Spektrums rücken. Das optische Studium verwandter und chemisch miteinander zusammenhängender Körper ergab, daß

[1]) Transact. Chem. Soc. 53, 641 (1888); 73, 694 (1898); besonders 77, 846 (1900).

sie oft ähnliche Spektren besitzen und daß der Unterschied vielfach darin besteht, daß die Banden im Absorptionsspektrum (und die Absorption überhaupt) gegeneinander verschoben sind. Man konnte feststellen, daß solche Verschiebungen in der Tat durch gewisse substituierende Gruppen oder Atomgruppierungen im Molekül verursacht werden, auf die wir später noch näher zu sprechen kommen. Gruppen, welche eine Verschiebung von Grüngelb über Gelb, Orange nach Rot, Blau, Violett, oder vom Ultraviolett nach dem sichtbaren Spektrum bewirken, nennt man bathochrome, Substituenten, die das Gegenteil bewirken, heißen hypsochrom. Man hat auch den ersteren Farbübergang als Farbvertiefung, den entgegengesetzten als Farberhöhung oder Farbaufhellung bezeichnet, doch können dadurch Mißverständnisse entstehen[1]) und man muß im Gebrauche der letzteren Ausdrücke vorsichtig sein. Ferner nennt man eine Verstärkung der Absorption durch gewisse Gruppen eine hyperchrome Wirkung, eine Verminderung der Absorption[2]) eine hypochrome Wirkung[3]).

Um die Emission und Absorption des Lichtes aus einer Ursache zu erklären, nahm Ångström schon 1855 an, daß die Absorption des Lichtes auf Resonanz beruhe. Die in Schwingung um eine Gleichgewichtslage befindlichen Atome oder Moleküle absorbieren nur das Licht, dessen Periode mit der Periode der Moleküle oder Atome übereinstimmt.

Nach der elektromagnetischen Lichttheorie erklärt man die Beziehungen zwischen Emission und Absorption durch die Annahme, daß Lichtwellen die Elektronen der Atome in den Molekülen zu (gedämpften) elektrischen Schwingungen erregen. Diese Elektronenschwingungen senden nach allen Seiten Energie aus und bewirken dadurch stets die sogenannte „allgemeine“ Absorption. Um die stärkere selektive Absorption zu erklären, nimmt man weiter an, daß diese Elektronen gewisse Schwingungen leichter ausführen und dadurch bei Lichtstrahlen, deren Schwingungen zu der „Eigenschwingung“ der Elektronen annähernd in Resonanzbeziehung stehen, besonders starke Absorptionen verursachen.

---

[1]) Vgl. darüber H. Th. Bucherer, Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig 1914, S. 245 f. u. H. Kauffmann, Valenzlehre 1911, S. 433 f. — [2]) Verstärkung und Verminderung der Absorption werden bei der graphischen Darstellung durch Verlängerung oder Verkürzung der Ordinaten dargestellt. — [3]) Vgl. Urbain, Compt. rend. 1913.

J. Stark nimmt um eine Gleichgewichtslage schwingende Valenzfelder zwischen negativen Elektronen und positiven Atomflächen an, die diese als Zentrum haben. Ihre Schwingungen kommen zurück auf Schwingungen von Valenzelektronen mit oder ohne gleichzeitige Schwingungen der positiven Atomreste. Die Schwingungen der Valenzfelder chemischer Atome sind demnach elektromagnetische Schwingungen, die von der (Emission oder) Absorption von Lichtwellen begleitet sind. Die Lichtwellen, die von den Valenzfeldern chemischer Atome (ausgesandt oder) aufgenommen werden, stimmen in ihrer Frequenz mit der Frequenz der Valenzfelder überein.

Stark macht nun die Annahme, daß die Valenzelektronen, die an der Atomoberfläche sitzen, die Zentren der Bandenspektren sind, die wir gewissen Atomen oder Molekülen zuschreiben. Die Valenzelektronen verursachen die Absorption der nach dem sichtbaren Teil des Spektrums zu liegenden Lichtstrahlen. Er untersucht nun eine Reihe von Fällen möglicher Schwingungen chemischer Valenzfelder für einzelne Atome (einatomige Gase), Moleküle ohne und mit Einfluß zwischenmolekularer Bindungen, wobei Valenzelektronen allein oder Atome und Atomgruppen allein, oder Valenzelektronen mit Atomen gekoppelt usw. schwingen können. Es muß auf Starks ausführliche Darlegungen verwiesen werden, wie so Bandenspektren im Ultraviolett, Ultrarot und sichtbaren Teil des Spektrums zustande kommen. Jedenfalls kann unter günstigen Umständen jeder mitschwingende Teil eines Moleküls in Betracht kommen und man kann sich das Absorptionsspektrum zusammengesetzt denken aus der Neben- und Übereinanderlagerung der Absorptionsspektren einzelner Molekülteile. Da bei Flüssigkeiten und festen Körpern die Moleküle als Resonatoren sich gegenseitig beeinflussen, so können keine ganz scharfen Absorptionsbanden entstehen. Die breiten verwaschenen Banden im Absorptionsspektrum organischer Verbindungen sind nach Lifschitz aufzufassen als eine Serie von feinen Einzelbanden, die durch Verbreiterung zusammengeflossen sind. Sie entsprechen einer Serie von Einzelresonatoren mit voneinander nicht sehr weit verschiedenen Eigenfrequenzen. Bei organischen Molekülen war es nur in besonderen Fällen möglich, den Einfluß einzelner Atome auf das Absorptionsspektrum zu beobachten. Dagegen hatte man schon früh Gesetzmäßigkeiten des Auftretens und der

Wanderung von Absorptionsbanden bei Gruppen von zwei und mehr Atomen, die in besonderer Weise (meist mehrfach) miteinander verbunden sind, feststellen können und die wir bald als chromophore oder auxochrome Gruppen kennen lernen werden. Man konnte dadurch bei der Anwesenheit gewisser Banden auf das Vorhandensein z. B. eines Benzolringes, von Keto-Enoltautomerie, einer Dicarbonylgruppe schließen. So ist allmählich ein Gebiet unserer Wissenschaft entstanden, das uns in viel feinerer und differenzierterer Weise Aufschluß gibt über die gegenseitigen Beziehungen der Atome im Molekül, als es die gewöhnlich von uns benutzten Bindungen in den Formeln vermögen. Man ist dadurch veranlaßt worden, unsere Ausdrucksmöglichkeiten für den Zusammenhang der Atome im Molekül zu bereichern, ja direkt Masse für die Stärke der Bindungen zwischen den Atomen zu erhalten. Leider sind die bisherigen Resultate vielfach nicht durch eine einheitliche Methodik erhalten worden und darum nicht immer einwandfrei vergleichbar. Möchten die folgenden Ausführungen dazu beitragen, einer einheitlichen Methodik die Wege zu bahnen und den Blick für das zu schärfen, auf was es in erster Linie ankommt.

Um die Absorptionsspektren graphisch möglichst genau darzustellen und die Verschiebung von Banden messend zu verfolgen, haben Hartley, Baly, J. Stark, Henri, Weigert, Konrad Schaefer u. a. Methoden geschaffen, auf die kurz hingewiesen sei.

Wenn Licht bestimmter Intensität in einen Körper dringt, so wird seine Intensität desto mehr geschwächt, je tiefer es in den Körper hineingelangt, ein Bruchteil der ursprünglichen Intensität wird absorbiert. Wenn sich dabei diese Absorption von einem Spektralgebiet zum benachbarten nur langsam ändert, so spricht man von kontinuierlicher Absorption. Werden aber bestimmte Spektralregionen erheblich mehr geschwächt als die Nachbargebiete, so liegt selektive Absorption vor. Letztere ist für uns von besonderer Wichtigkeit.

Beim Durchgang des Lichtes von bestimmter Wellenlänge (Farbe) schwächt nach Lambert jedes Schichtelement die Intensität des Lichtes um den gleichen Betrag. Daraus folgt das Absorptionsgesetz:

$$J = J_0 e^{-Kd} \quad \ldots\ldots\ldots\ldots \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet J_0 die Intensität des in einen Körper eintretenden Lichtes, J die Intensität des austretenden Lichtes, d die Dicke der durchstrahlten Schicht, e die Basis der natürlichen Logarithmen (2,71828...), K eine Konstante, die nur von der chemischen Natur der absorbierenden Substanz und der Wellenlänge des Lichtes abhängig ist. Man hat sie Absorptionskonstante genannt.

Je größer K ist, desto geringer braucht die Schichtendicke zu sein, damit die Intensität des eindringenden Lichtes um einen bestimmten Bruchteil abnimmt.

Setzt man in der aus (1) durch Umformung erhaltenen Gleichung:

$$ln \frac{J_0}{J} = Kd \quad \text{bzw.} \quad log \frac{J_0}{J} = kd\text{[1]}),$$

$\frac{J}{J_0} = \frac{1}{10}$, so wird $k = \frac{1}{d}$. Danach nannten Bunsen und Roscoe k den Extinktionskoeffizienten und definierten ihn als den reziproken Wert derjenigen Schichtendicke, welche eine Substanz haben muß, um das durch sie gehende Licht auf ein Zehntel der Intensität des eintretenden Lichtes durch Absorption schwächen zu können.

Damit ist der Zahlenwert von k so anschaulich gemacht, daß er einen direkten physikalischen Sinn hat. Das gleiche ist aber auch bei dem Ausdruck:

$$log \frac{J_0}{J} = k.d$$

der Fall, den man auch kurz als „Extinktion" oder ε bezeichnet.

Vermittelst des Extinktionskoeffizienten oder der Extinktion mißt man u. a. die Stärke der Absorption.

Ähnlich wie mit festen Körpern ist es mit Lösungen[2]). Hier nimmt die obige Formel die Form an:

$$\varepsilon = log \frac{J_0}{J} = k.c.d,$$

wobei c die Konzentration bedeutet. Je dicker danach die Schicht einer Lösung bestimmter Konzentration, desto größer ist die Absorption (der Extinktionskoeffizient bzw. die Extinktion), und es

[1]) $K = 2{,}3026 . k.$ — [2]) Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Absorption vgl. H. Ley, „Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution", S. 59 ff.

hat sich dabei gezeigt, daß hierbei das Lambertsche Gesetz genau so gilt, wie bei festen Körpern, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel nicht auch absorbiert.

Aber ebenso wie von der Dicke der Schicht hängt nach obiger Formel die Stärke der Absorption auch von der Konzentration der Lösung ab. Beer[1]) beobachtete hier folgendes: Wenn man eine Farbstofflösung von bestimmter Konzentration in ein geeignetes Glasgefäß bringt, die Stärke der Absorption mißt, dann die Lösung mehrmals verdünnt und nach jedesmaliger Verdünnung wieder die Intensität der Absorption bestimmt, so findet man stets den gleichen Wert für diese Größe, vorausgesetzt, daß das Lösungsmittel nicht absorbiert. Es hat also eine 10proz. Lösung in einer Schichtendicke von 1 cm den gleichen Zahlenwert der Stärke der Absorption, wie eine 1 proz. Lösung in 10 cm Schichtendicke. Denselben Effekt, den man erreicht, wenn bei gleicher Konzentration der Lösung die Schichtendicke geändert wird, kann man erreichen, wenn man bei gleichbleibender Schichtdicke die Konzentration ändert: Die Schichtdicken müssen umgekehrt proportional den Konzentrationen sein, damit die Lösungen gleich stark absorbieren. Auf diesem sogenannten Beerschen Gesetz beruhen die Methoden der Kolorimetrie und Spektralanalyse[2]).

Das Beersche Gesetz hat sich in vielen Fällen bestätigt, aber in einigen zeigte es Ausnahmen, und diese Ausnahmen sind von erheblicher Bedeutung für die Erkenntnis der chemischen Natur der gelösten farbigen Körper. Zweifellos gilt das Beersche Gesetz immer, wenn der gelöste farbige Körper keinerlei Änderung in seiner Konstitution durch das Lösungsmittel erfährt. Wenn aber, wie das häufig der Fall ist, z. B. bei der Verdünnung einer Lösung in entsprechender Schichtendicke Änderungen des Absorptionsspektrums, also Abweichungen vom Beerschen Gesetz, stattfanden, so hat man sie durch zahlreiche Hypothesen zu erklären versucht. Man kann letztere in zwei Gruppen teilen. Die eine Gruppe macht physikalische Einflüsse des Lösungsmittels (Brechungs- und Dispersionsvermögen u. a.) für die Änderungen verantwortlich, nach der anderen Gruppe sind es chemische

---

[1]) Pogg. Ann. — [2]) Man kann das Beersche Gesetz natürlich auch so aussprechen: Die Farbe einer Lösung nimmt proportional der Konzentrationsverminderung ab. [Siehe H. Wieland, Ber. 48, 1097 (1916).]

Einflüsse, die die Veränderung des Spektrums bedingen. Von chemischen Einflüssen kamen vor allem Massenveränderungen in Betracht: Nicht isolierbare Anlagerungsprodukte von Molekülen des Lösungsmittels an Moleküle des gelösten Stoffes [Bildung sogenannter Solvate[1])], Polymerisationen $A_n \rightleftarrows nA$, Verschiebung von Gleichgewichten, z. B. A (farbig) $\rightleftarrows$ B (farblos). Dissoziationsvorgänge z. B. elektrolytischer Natur, $AB \rightleftarrows A^{\cdot} + B'$.

Im Vordergrund der Diskussion steht zurzeit eine chemische Theorie der Farbe, die A. Hantzsch aufstellte und die annimmt, daß jeder spektralen Verschiebung eine chemische Änderung zugrunde liegt. Um sie kennen zu lernen, müssen wir noch einige Gesetzmäßigkeiten und die Meßmethoden der Absorption kennen lernen.

Jean Piccard[2]) hat den Fall, daß ein Körper A (z. B. Hexaphenyläthan) sich beim Lösen teilweise und reversibel so in Dissoziationsprodukte $a_1 a_2 \ldots a_n$ (z. B. 2 Mol. Triphenylmethyl) spaltet, daß bei den Lösungen ein Gleichgewichtszustand:

$$A \rightleftarrows a_1 + a_2 + \cdots a_n$$

herrscht, experimentell wie theoretisch untersucht, indem er das Massenwirkungsgesetz mit dem Beerschen Gesetz kombinierte. Bezeichnet C die molekulare Konzentration von A, $c_1, c_2 \ldots c_n$ die molekularen Konzentrationen von $a_1, a_2 \ldots a_n$, so ist die Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{C}{c_n} = Konst.$$

Bei zunehmender Verdünnung nimmt das C nicht im gleichen Verhältnis ab wie c, sondern wie c^n, also schneller.

Dies sogenannte „kolorimetrische Verdünnungsgesetz“ von J. Piccard kann man sehr anschaulich folgendermaßen demonstrieren[3]): In ein etwa 1,5 m langes und 2 cm breites Glasrohr, an dessen unterem Ende eine Glasscheibe aufgekittet ist, gibt man unter ständigem Einleiten trockener Kohlensäure einige Kubikzentimeter einer etwa 5 proz. ätherischen „Triphenylmethyllösung“ (s. l. c.), die das Gleichgewicht:

$$\underset{\text{farblos}}{(C_6H_5)_3C.C(C_6H_5)_3} \rightleftarrows \underset{\text{hellgelb}}{2\,(C_6H_5)_3C}$$

---

[1]) Siehe A. Hantzsch, Ber. 50, 1414 (1917). — [2]) Liebigs Ann. 381, 347 (1911); vgl. auch Hantzsch, ebenda 384, 135 (1911) — hier sind die Verhältnisse für Isomeriegleichgewichte behandelt. — [3]) Ebenda 381, 349 (1911).

enthält. Verdünnt man nun mit luftfreiem, ausgekochtem, absolutem Äther, so beobachtet man, senkrecht schauend, daß die erst hellgelbe Farbe keineswegs von der gleichen Intensität bleibt, wie es das Beersche Gesetz erforderte, sondern daß sie sukzessive intensiver und schließlich orangegelb wird. Beim Verdünnen hat sich eben das Gleichgewicht auf die Seite des farbigen Triphenylmethyls verschoben.

Verwendet man eine Benzollösung des Hexaphenyläthans und verdünnt sie unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln mit diesem Lösungsmittel, so kann man nach H. Wieland[1]) im Reagenzrohrversuch ein Verhalten nach beiden Gesetzen beobachten. In den ersten Sekunden nach dem Verdünnen wird die Farbe der Gesamtlösung blasser, ja sie verschwindet fast ganz, wenn man senkrecht zur Achse des Glases beobachtet. Sie gehorcht dem Beerschen Gesetz und büßt ihre Farbe proportional der Konzentrationsverminderung ein. Dann aber vertieft sich die Farbe zu einem lebhaften Gelb. Es hat sich nun das Dissoziationsgleichgewicht in der verdünnten Lösung eingestellt, bei dem sich die gelben Triphenylmethylmoleküle auf Kosten des farblosen Hexaphenyläthans vermehrten.

Wenn man also eine farbige Lösung mit ihrem Lösungsmittel verdünnt und jedesmal die Intensität ihrer Absorption bestimmt, so kann man ohne weiteres beurteilen, ob der gelöste Körper chemische Veränderungen erfahren hat. Folgte er dem Beerschen Gesetz, so war das nicht der Fall.

Außer der Schichtdicke und Konzentration ist bei der Absorption noch zu berücksichtigen der Einfluß der Temperatur. Nach Konrad Schaefer[2]) gibt es bis jetzt noch keinen Stoff von absoluter optischer Konstanz. Selbst wenn Änderungen der Konzentration ohne Einfluß sind, scheint die Temperatur in dem Sinne eine Änderung herbeizuführen, daß durch Erwärmung eine Verschiebung nach den längeren Wellen stattfindet.

Zur genauen Charakterisierung der Farbe eines Stoffes muß man wissen, welcher Bruchteil des in den Stoff eindringenden Lichtes bestimmter Farbe (Wellenlänge) unter den Versuchsbedingungen absorbiert wird. Ist das für möglichst viele Spektralgebiete festgestellt, so kann man die Abhängigkeit dieses Bruch-

---

1) Ber. 48, 1097 (1916). — 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 33, 26 Anm. (1920).

teiles von der Wellenlänge bestimmen und erhält so ein genaues Bild von der Schwächung des Lichtes beim Durchgang durch den Stoff, d. i. von der Absorption.

Die Messung der Absorption kann nach mehreren Methoden erfolgen. Einmal durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten bzw. bei Lösungen der Molekularextinktion[1]) in einem möglichst großen Gebiete des sichtbaren Spektrums. Diese Methode ist die genaueste, aber auf das sichtbare Gebiet des Spektrums beschränkt. Dann weniger genau, dafür aber den Verlauf der gesamten Lichtabsorption bis ins Ultraviolette darstellend, ist eine Methode, die Hartley-Baly[2]) ausarbeiteten und die jetzt für Lösungen noch viel in Gebrauch ist. Ihr Prinzip besteht darin, daß man die Grenzen der Absorption für verschiedene Schichtendicken und Konzentrationen feststellt. Zu diesem Zwecke werden zunächst die Absorptionsspektren verschieden konzentrierter Lösungen in verschieden dicken Schichten photographiert. Nach diesen Photographien konstruiert man dann die sogenannten „Molekularvibrations-" oder wie sie meist heißen, die „Schwingungs- oder Absorptionskurven" in folgender Weise: Als Ordinaten werden die Schichtendicken oder jetzt meist die Logarithmen (s. S. 360) der Schichtendicken[3]) von Lösungen passender Konzentration $\left(\frac{\text{Mol}}{1000}, \frac{\text{Mol}}{5000}, \frac{\text{Mol}}{10000} \text{ u. a.}\right)$ in Millimetern aufgetragen. Als Abszissen trägt man die sogenannten Schwingungszahlen[4]) der Grenzen der Absorption ein. Diese Schwingungszahlen werden erhalten, wenn man den reziproken Wert der Wellenlänge in Å.-E. mit 10^7 multipliziert.

Eine solche Schwingungskurve sieht z. B. wie nebenstehende Fig. 22 aus[5]).

Jeder ab- und wieder aufsteigende Teil einer Kurve stellt einen Absorptionsstreifen dar. Durch diese Methode der Messung von Absorptionsspektren kann man die Veränderung der Absorption durch Einführung von Gruppen genau verfolgen[6]). So hat

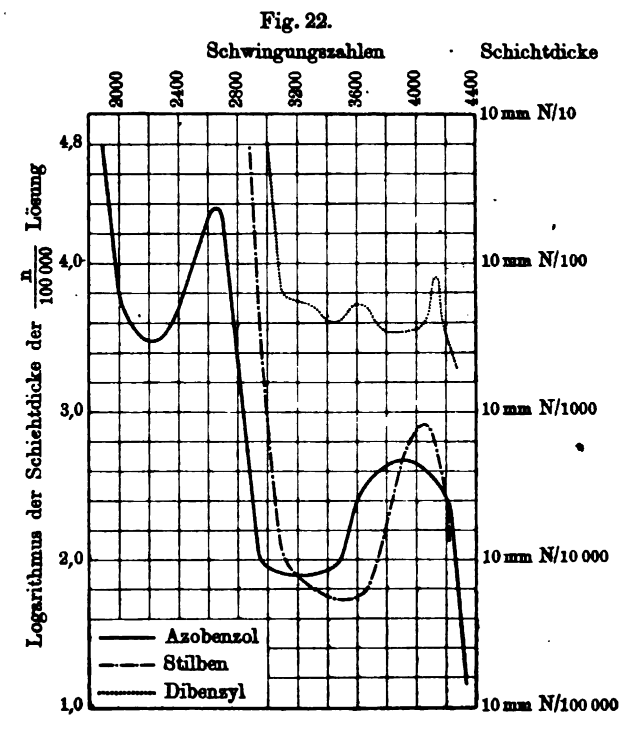
---

[1]) $\text{Molekularextinktion} = \frac{\text{Extinktionskoeffizient}}{\text{Konzentration}}$. — [2]) Journ. chem. Soc. London 47, 685 (1885). — [3]) Siehe Baly u. Desch, ebenda 85, 1029 (1904). — [4]) Um Gesetzmäßigkeiten aufzufinden, ist es erfahrungsgemäß zweckmäßiger, statt mit Wellenlängen mit Schwingungszahlen zu rechnen; s. Kayser, Handbuch 2, 473. — [5]) Aus Ber. 43, 1189 (1910). — [6]) Siehe H. Stobbe, Liebigs Ann. 349, 364 (1906); 370, 93 (1909); Ber. 39, 293, 761 (1906) usw.; ferner Martens-Grünbaum, Drudes Ann. 12, 984; Hantzsch-Glover, Ber. 39, 4237.

kürzlich A. Hantzsch[1]) u. a. ein neues Absorptionsspektrum bei Nitroverbindungen gefunden und es so gedeutet, daß die Nitrogruppe in drei Formen auftritt, deren jede eine für sie charakteristische Absorptionskurve besitzt. Außer der echten Nitrogruppe (NO_2) und der aci-Nitrogruppe (O=N–O–) unterscheidet er noch eine „konjugierte" aci-Nitrogruppe.

Diese Hartley-Balysche Methode liefert indessen nur Resultate von qualitativem Wert. Sie stellt ein Absorptions-

Fig. 22.



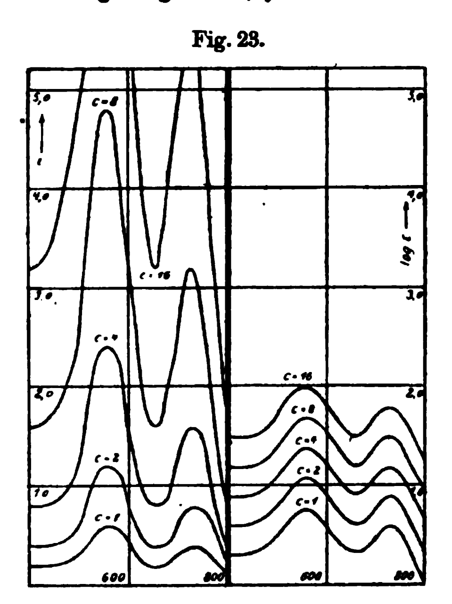
spektrum in seinen Helligkeitswerten nicht so dar, wie es das Auge wirklich sieht, und kann durch Kontrasterscheinungen Absorptionsbanden vortäuschen, die in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. J. Bielecki und V. Henri sowie F. Weigert haben das an einer Reihe von Beispielen, auf die verwiesen sei[2]), sehr plausibel dargetan. Darum sollte man jetzt allgemein zu den

[1]) Ber. 45, 85 (1912), s. auch ebenda, S. 553. — [2]) Ber. 46, 3628 (1913); 49, 1496 ff. (1916).

quantitativen Methoden übergehen, die diese Forscher [1]), und neuerdings vor allem Konrad Schaefer [2]), angegeben haben.

Henri und Jan Bielecki bestimmen die Absorption für verschiedene Linien (bestimmte Wellenlängen) im Ultraviolett quantitativ durch photometrischen Vergleich der Intensität der erhaltenen Linien nach dem Durchgang durch verschiedene Schichtendicken der untersuchten Lösungen. Auf die Einzelheiten des Verfahrens muß verwiesen werden [3]). Zur graphischen Darstellung tragen sie, je nach den Bedürfnissen der physikalischen Bearbeitung, auf die Abszissenachse die Werte der Wellenlänge λ bzw. der Schwingungszahlen per Sekunde $\nu \cdot 10^{-12}$ ein, auf die Ordinatenachse die Werte der molekularen Absorptionskonstanten ε, berechnet aus der Gleichung

Fig. 23.



$$J_0 = J 10^{\varepsilon c d}$$

(c = molekulare Konzentration, d = Schichtendicke in Zentimetern) bzw. neuerdings deren Logarithmen auf [4]). Die Methode hat noch den Nachteil, daß sie eine schwer herzustellende Lichtquelle von langandauernder Unveränderlichkeit erfordert [5]).

F. Weigert gibt eine etwas einfachere relative Methode für den sichtbaren Teil des Spektrums an. Sie benutzt das Absorptionsspektrum irgend einer bekannten Substanz (Normalsubstanz) und sucht die Wellenlänge auf, bei der eine unbekannte Substanz die gleiche Absorption zeigt. Auch hier muß in betreff der praktischen Ausführung des Verfahrens auf die Literatur verwiesen

---

[1]) Jan Bielecki u. V. Henri, Ber. **45**, 2819 (1912); **46**, 1304 (hier S. 1306—1307, Musterbeispiel), 2596, 3627, 3650 (1913); F. Weigert, Ber. **49**, 1496 ff. (1914). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 25 ff. (1920). — [3]) Physikal. Zeitschr. **14**, 151 (1913); Ber. **46**, 1306 (1913). — [4]) Ebenda, S. 3631. — [5]) Vgl. K. Schaefer, l. c.

werden[1]). F. Weigert gibt die Resultate seiner Messungen in sogenannten „typischen Farbkurven“ wieder, bei denen auf der Abszissenachse die Wellenlängen λ (bei Spektren im Ultravioletten sind die Schwingungszahlen ν bequemer), auf der Ordinatenachse die Logarithmen der „Extinktion“ aufgetragen werden. Wie erheblich übersichtlicher es ist, wenn man statt ε die *log* von ε als Ordinaten aufträgt, zeigt die Nebeneinanderstellung folgender Diagramme (Fig. 23), bei denen die Kurven des linken nach der Höhenrichtung hin verzerrt sind.

Diese Kurven, die für verschiedene Konzentrationen aufgenommen sind, haben die gleiche Gestalt. Das ist auch bei verschiedenen Schichtendicken und verschieden gewählten Einheiten der Fall. Je nach der Wahl dieser verschiedenen Faktoren findet lediglich eine Parallelverschiebung in der Richtung der Ordinate statt. Bei festgelegtem Maßstab des Koordinatensystems ist die Form einer solchen Kurve für einen absorbierenden Stoff charakteristisch.

Die Nachteile und Täuschungen der bisher besprochenen Methoden und die Komplikationen, die durch die Eigenabsorption des Lösungsmittels entstehen, vermeidet eine kürzlich von Konrad Schaefer und M. Hardtmann[2]) ausgearbeitete Methode. Die Apparatur ist mit ziemlich einfachen Mitteln herzustellen und gestattet, verhältnismäßig genaue Extinktionsmessungen bis zum äußersten Ultraviolett auszuführen. Zur graphischen Darstellung trägt Schaefer die so gemessenen Wellenlängen oder die daraus berechneten Schwingungszahlen als Abszissen, die Logarithmen der Schichtendicken der Lösung als Ordinaten auf Koordinatenpapier ein und verbindet die erhaltenen Punkte zu einer Kurve, die man Extinktions- oder auch Absorptionskurve nennt. Wenn man nun solche Kurven für verschiedene Konzentrationen der Lösung ein und desselben Stoffes konstruiert hat, so können

---

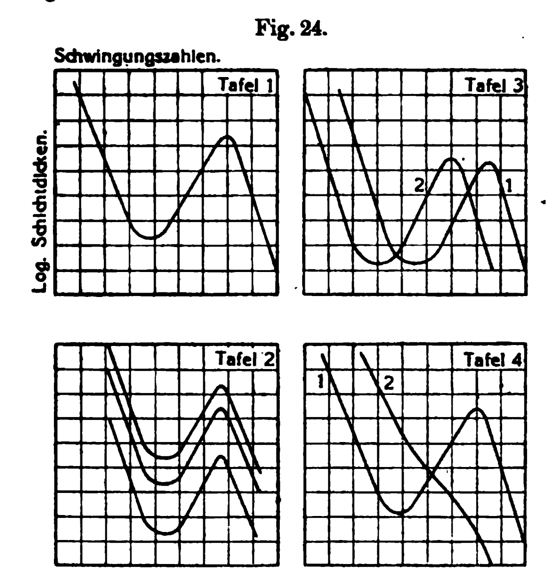
[1]) Ber. **49**, 1530 (1916); ebenda, S. 1512. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. **33**, 25 (1920). Vgl. auch die früheren Arbeiten von Konrad Schaefer, die zwar die einfacheren Verhältnisse in der anorganischen Chemie behandeln, die aber auch für das Verständnis der Verhältnisse in der organischen Chemie von großer Bedeutung sind. Zeitschr. f. wiss. Photogr. **8**, 212 (1910); Zeitschr. f. anorg. Chem. **97**, 285 (1916); **98**, 70, 77 (1916); Zeitschr. f. wiss. Photogr. **17**, 193 (1918); Zeitschr. f. anorg. Chem. **100**, 249 (1917); **104**, 212 (1918); Zeitschr. f. phys. Chem. **93**, 312 (1919).

diese Kurven entweder alle zusammenfallen (Fig. 24, Tafel 1); dann ist das Beersche Gesetz gültig, der absorbierende Komplex ist bei der Verdünnung unverändert geblieben; oder es entsteht eine Kurvenschar (in Tafel 2 z. B. 3), dann wird das Beersche Gesetz nicht erfüllt; es hat eine Verschiebung von Gleichgewichten stattgefunden. Liegt ein Gleichgewicht, z. B.:

$$A \text{ (farbig)} \rightleftarrows B \text{ (farblos)},$$

vor, so sind (wie in Tafel 2) die Kurven vertikal zueinander verschoben. Dann geben die vertikalen Abstände ein Maß für die Änderung der Konzentration von *A*.

Fig. 24.



Wenn man aber solche Kurven für verschiedene Stoffe aufnimmt, die man nach chemischen Gesichtspunkten vergleichen will, so können sie entweder gleiche oder ähnliche Form haben, aber horizontal zueinander verschoben sein (s. Tafel 3). Dann kann man annehmen, daß die Struktur beider Stoffe im wesentlichen dieselbe ist, daß aber Unterschiede in der Stärke der wirksamen Affinitätskräfte bestehen. Oder die Kurven können ganz verschieden voneinander sein, dann ist die Struktur der beiden Stoffe verschieden. Ein Chromophor kann z. B. eine wesentliche Änderung erfahren haben (Tafel 4).

Man kann nach dieser Methode auch ermitteln, ob und in welchem Grade zwei Stoffe chemisch miteinander reagieren. Man nimmt dann einerseits eine Kurve der zwei Stoffe hintereinander geschaltet und andererseits die Kurve der Mischung beider Stoffe auf. Sind die Kurven identisch, so hat keine Reaktion stattgefunden, sind sie verschieden, so kann man aus der Differenz der Absorptionskurven qualitative und meist auch quantitative Schlüsse auf die stattgefundene Reaktion und die Lage des Gleichgewichts ziehen.

Indem man so die Absorption ultravioletter Strahlen durch zahlreiche organische Verbindungen maß, fand man eine Reihe von bemerkenswerten Gesetzmäßigkeiten. Besonders V. Henri und J. Bielecki haben die Absorptionskurven von Alkoholen, Säuren, Estern, Aldehyden, Ketonen usw. konstruiert und miteinander verglichen, um herauszufinden, wie die Absorption von der Atomgruppierung abhängt. Dabei ergab es sich, daß man auf diesem Wege überraschend feine Einzelheiten erkennen kann. Ja die beiden Forscher eröffneten einen Weg, auf dem sie glaubten zu einer numerischen Behandlung der Absorption in ähnlicher Weise gelangen zu können, wie wir sie zwar nicht in gleicher, wohl aber in ähnlicher Weise in der Refraktometrie bereits besitzen. Doch sind die an sich außerordentlich feinsinnigen Untersuchungen noch zu sehr umstritten[1]), als daß wir sie hier wiedergeben könnten.

Ausgedehnte systematische Untersuchungen über die Lichtabsorption organischer Stoffe hat dann vor allem A. Hantzsch ausgeführt. Bei dem gegenseitigen Verhältnis von Lösungsmittel und gelöstem Stoff unterscheidet A. Hantzsch[2]) auf Grund zahlreicher Messungen zwei prinzipiell scharf zu sondernde Gruppen.

1. Die Lichtabsorption wird wesentlich geändert, die Absorptionskurve erhält eine andere Form. Dann hat auch chemisch eine erhebliche konstitutive Änderung stattgefunden. Dabei kann sich durch Veränderung der Hauptvalenzbindungen die Struktur, oder durch Betätigung von Nebenvalenzen der Komplex geändert haben. So werden durch die Einwirkung des Lösungsmittels isomerisiert, also konstitutiv geändert: Acetessigester und verwandte Keto-Enole, Nitro- und Acinitrokörper, die farblosen und gelben

[1]) Vgl. die Kritik von Lifschitz, Zeitschr. f. wiss. Photogr. 16, 149 (1918). — [2]) Ber. 50, 1413 (1917).

Dioxyterephthalsäureester, die polychromen Violurate und verwandte Oximidoketonsalze, die farblosen und gelben Pyridoniumsalze u. a. Diese Änderung ist keine katalytische, sondern wird chemisch etwa so bewirkt, daß durch Addition der Lösungsmittel Solvate der Keto- und Enolform von verschiedener Stabilität gebildet werden.

2. Die Lichtabsorption wird nicht oder nicht wesentlich (typisch) geändert. Die Form der Absorptionskurven bleibt erhalten, die Kurven werden nur verschoben. Dann haben keine oder nur unwesentliche chemische Einwirkungen stattgefunden. Es werden z. B. Solvate durch lockere Vereinigung der Lösungsmittel mit dem gelösten Stoff oder heterogene Assoziationsprodukte durch Ausgleich geringer Restaffinitäten gebildet. Trinitrotriphenylcarbinol $(O_2NC_6H_4)_3COH$ z. B. bildet mit fast allen Lösungsmitteln sogar feste heterogene Assoziationsprodukte, von denen das Methylalkoholat $(O_2NC_6H_4)_3COH \ldots CH_3OH$ in Methylalkohol und die Chloroformverbindung $(O_2NC_6H_4)_3COH \ldots CHCl_3$ in Chloroform innerhalb der Versuchsfehler identische Absorptionskurven geben.

Vom chemischen Standpunkte aus betrachtet, sind somit Lösungsmittel Flüssigkeiten, die mit dem aufgelösten Körper entweder nicht isolierbare Additionsprodukte, Solvate, oder heterogene Assoziationsprodukte geben können. Sie können isomerisierbare oder tautomere Stoffe dadurch chemisch umlagern, daß sie die Stabilitätsverhältnisse zwischen stabilen und meta-stabilen Isomeren durch Veränderung der Stabilität ihrer Solvate verschieben. Dadurch finden optisch wie chemisch sehr bedeutende Verschiebungen von Lösungsgleichgewichten statt, ja in festem Zustande kann sogar eine Stabilisierung an sich labiler Isomeren bewirkt werden.

Außerdem können sich natürlich auch noch chemische Reaktionen zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff abspielen, bei denen Hauptvalenzänderungen und nicht nur Nebenvalenzwirkungen eintreten, z. B.

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C{=}O + H_2O = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!>\! C \!<\!\! \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}.$$

Sie haben selbstverständlich eine völlige Änderung des Typus der Absorptionskurven zur Folge.

Durch das eingehende Studium der Lichtabsorption hat A. Hantzsch sehr feine Unterschiede bei den Carbonsäuren und ihren Derivaten nachweisen und daraufhin eine neue Theorie

der Carbonsäuren aufstellen können[1]). Hantzsch verglich einerseits die Absorption der Alkali- und Erdalkalisalze ein und derselben Säure im Ultraviolett miteinander und fand sie völlig identisch. Andererseits verglich er die Absorption einer Reihe von Estern der gleichen Säure und fand sie untereinander identisch, aber verschieden von der Absorption der Salze. Die Salze absorbierten schwächer, die Ester stärker. Die freien Säuren zeigen je nach ihrer Natur und nach der des Lösungsmittels im allgemeinen eine mittelstarke Absorption. Nur die Trichloressigsäure absorbiert in wässeriger und Petrolätherlösung ebenso schwach wie ihre Salze, in Lösungen von Alkohol und Äther dagegen ebenso stark wie ihre Ester. Hantzsch zeigte, daß die Differenzen im optischen Verhalten weder durch die Verschiedenheit der Lösungsmittel, noch durch Verschiedenheit der Assoziation oder Dissoziation bedingt sein können. Alles deutet nach seinen Untersuchungen — innerhalb der Grenzen der Genauigkeit der Absorptionsmethode und des betreffenden Ultraviolettgebiets — darauf hin, daß es chemische, also konstitutive Unterschiede sein müssen, die die Verschiedenheiten in der Absorption bei Salzen, Estern und Säuren hervorrufen. Nun wird in der Strukturchemie die Konstitution der Carbonsäuren schon lange eindeutig durch die Formel $R.C\langle^{O}_{OH}$ ausgedrückt. Indessen muß man in diese Formel gleichsam zu viel hineinlegen, um daraus zu ersehen, daß bei ihr das Wasserstoffatom saure Eigenschaften hat und die Hydroxylgruppe nicht etwa alkohol- oder gar basenartige besitzt. Viel anschaulicher wird die saure Natur der Carbonsäuren durch Werners Koordinationsformel $RC^{O}_{O}\}H$ ausgedrückt, denn hier ist das dissoziierbare Wasserstoffatom in zweiter Sphäre, also indirekt an Kohlenstoff, an zwei Sauerstoffatome aber gleichzeitig und direkt gebunden. Dadurch erscheint es, und ebenso Metallatome an seiner Stelle, so locker und beweglich, daß sie leicht abdissoziieren können. Dissoziation und Salzbildung lassen sich also bei Säuren sehr anschaulich durch die Koordinationsformeln:

$$RC^{O}_{O}\}H \quad \text{bzw.} \quad RC^{O}_{O}\}Me$$

$$\text{oder} \quad RCO_2:H \quad \text{„} \quad RCO_2:Me$$

[1]) Vgl. auch die Untersuchungen von Konrad Schaefer, S. 361.

ausdrücken. Da nun Säuren in manchen Lösungsmitteln nicht dissoziiert und optisch verschieden von den dissoziierten sind, so nimmt Hantzsch für sie die alte Formel $\mathrm{RC}{<}\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}$, die er Pseudocarbonsäure nennt, an, und für die Ester, die mit ihnen optisch identisch sind, die Formel $\mathrm{RC}{<}\begin{smallmatrix}O\\OR'\end{smallmatrix}$. Dabei kann die freie Trichloressigsäure in z. B. wässeriger Lösung, wo sie optisch mit den Salzen identisch ist, die Formel $Cl_3CCO_2:H$, in alkoholischer oder Ätherlösung, wo sie optisch ihren Estern gleicht, die Formel $Cl_3CC{<}\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}$ haben. Die übrigen Carbonsäuren verhalten sich komplizierter als Trichloressigsäure. Sie bilden in homogenem (flüssigem) Zustande sowie in Petroläther und Wasser flüssige oder Lösungsgleichgewichte zwischen der esterähnlichen Hydroxylform und der salzähnlichen Koordinationsform im Sinne des Schemas:

$$\underset{\text{Pseudocarbonsäuren}^{1)}}{\mathrm{RC}{<}\begin{smallmatrix}O\\OH\end{smallmatrix}} \rightleftarrows \underset{\text{Echte Carbonsäuren.}}{\mathrm{RC}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\Big\}H}$$

Ähnlich wie die Keto-Enol-Gleichgewichte ist die Lage dieser Gleichgewichte abhängig einmal von der Natur der Lösungsmittel, andererseits von der Natur des Radikals R. Die Umwandlung der einen in die andere Form durch die Lösungsmittel dürfte chemische Ursachen haben, etwa Bildung von Solvaten oder Assoziationsprodukten von verschiedener Beständigkeit:

$$\mathrm{RC}{<}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\Big\}H,(OH_2)_n,\quad \mathrm{RC}{<}\begin{smallmatrix}O\\O\end{smallmatrix}\Big\}H,(OC_2H_6)_n,\quad \mathrm{RC}{<}\begin{smallmatrix}O,(HOC_2H_5)_n\\OH\end{smallmatrix},$$

$$\text{oder}\quad \mathrm{RC}{<}\begin{smallmatrix}O,(HOC_2H_5)_n\\OH..(OC_2H_5)_n\end{smallmatrix}.$$

Den Einfluß des Radikals R kann man aus den Chlorierungsprodukten der Essigsäure ersehen. In dem Maße, wie das Chlor im Molekül zunimmt, wird die Säure dissoziierbarer, wird also das Gleichgewicht immer mehr zugunsten der echten Carbonsäure verschoben. Im gleichen Maße wird aber auch die Absorption und damit die Konstitution der homogenen oder in Petroläther gelösten Säuren dadurch salzähnlicher, daß die Konzentration der

---

1) Pseudosäuren sind chemisch bzw. katalytisch als Säure unwirksam, echte Carbonsäuren dagegen wirksam. In alkoholischen Lösungen fettsaurer Salze dürften auch Salze von Pseudocarbonsäuren existieren. Sie sind optisch esterähnlich und können Gleichgewichte:

$$RCO_2:Me \rightleftarrows RCO.OMe$$

bilden. Die Isomerisierung ist auch hier chemisch aufzufassen.

salzähnlich konstituierten echten Carbonsäuren auf Kosten der esterähnlich-konstituierten Pseudocarbonsäuren steigt. Man kann danach die Lage des Lösungsgleichgewichts einer homogenen Carbonsäure, d. h. die in ihm vorhandene Konzentration der echten Säure, als ein direktes Maß für ihre Neigung zur Salzbildung ansehen, während die Affinitätskonstante ein indirektes Maß dafür ist. Freilich ist die Absorptionsmethode wegen der geringen Absorption der Fettsäurederivate viel ungenauer als die sehr empfindliche Methode der elektrischen Leitfähigkeit.

Chromophor- und Auxochromtheorie [1]).

Nach den grundlegenden Entdeckungen von Graebe und Liebermann [2]) über Farbigkeit und chemische Konstitution faßte O. N. Witt [3]) die späteren Erfahrungen auf diesem Gebiete zu einer Theorie zusammen, durch die wir einen farbigen Körper und einen Farbstoff aus seinen wesentlichen Bestandteilen gleichsam sich aufbauen sehen. Wenn gewisse Gruppen, wie $-NO_2$, $-N=N-$ u. a. in bestimmter Weise mit Kohlenwasserstoffresten in Verbindung treten, entstehen farbige Körper. Diese Gruppen sind Träger der Farbe, denn reduziert man sie z. B. zu $-NH_2$, $-NH-NH-$ usw., so entstehen aus farbigen farblose Körper (Leukoverbindungen). Bei der Oxydation derselben zu NO_2, $-N=N-$ erscheint die Farbe wieder. Solche Gruppen, wie $-NO_2$, $-N=N-$ u. a. nennt Witt chromophore Gruppen. Sie erzeugen die Farbigkeit, und Körper, die chromophore Gruppen enthalten, heißen Chromogene. Ein farbiger Körper (Chromogen) ist aber noch kein Farbstoff. Damit aus einem Chromogen ein Farbstoff wird, der also direkt oder indirekt Verwandtschaft zur Faser besitzt, muß in sein Molekül noch eine sogenannte auxochrome Gruppe, am besten $-NH_2$ oder $-OH$, eintreten. Diese auxochromen Gruppen sind meist befähigt, Salze zu bilden. Abgesehen davon, daß sie die Verwandtschaft zur Faser hervorrufen, vertiefen sie auch noch die Farbe, d. h. sie verrücken das Absorptionsspektrum in der Richtung von Ultraviolett nach dem Rot. Somit ist die Konstitution eines farbigen Körpers durch eine chromophore Gruppe, die eines Farbstoffs durch eine chromophore und auxochrome Gruppe bedingt.

---

[1]) Vgl. J. Lifschitz, Studien über die Chromophorfunktion, Zeitschr. f. wiss. Photogr. **16**, 101, 140, 149, 269 (1916); **19**, 198 (1920); Ber. **50**, 897, 906 (1917); Zeitschr. f. physikal. Chem. **95**, 1 (1920). — [2]) Ber. **1**, 106 (1868). — [3]) Ber. **9**, 522 (1876); **21**, 325 (1888).

Diese alte Theorie bezog sich zuerst nur auf sichtbar farbige Körper. Von dem Moment an, wo man erkannte, daß auch im ultravioletten Gebiet selektive Absorption existiert, mußte natürlich eine Erweiterung der Theorie stattfinden. Man hat dabei die Begriffe Chromophor und Auxochrom beibehalten und gefunden, daß beide in gewissen Beziehungen zueinander im Molekül stehen müssen, wenn eine Verbindung ein Farbstoff sein soll. Wir behandeln beide zunächst getrennt.

Man definiert jetzt Chromophore oder chromophore Gruppen als Atomkomplexe, die entweder schon an sich (wie z. B. C_6H_6) oder in Verbindung mit anderen Atomgruppen selektiv absorbieren. Diese Selektivabsorption wird durch direkte Verbindung eines Chromophors mit sich selbst oder mit anderen Chromophoren gesteigert.

Die wichtigsten Chromophore bzw. chromophoren Gruppen [1]) sind: =C=O, =C=S, =C=N– (einschließlich Azomethin HC=N–), N_2O (Azoxy-), NO, NO_2, –N=N–, die wichtigen chinoiden Gruppen, für deren chromophore Natur schon früh Armstrong [2]) eintrat:

C C
=C< >C=, =C< >C
C C C C

Ferner Gruppen mit intramolekularem Ausgleich von Nebenvalenzen im Sinne A. Werners, wie z. B. die folgenden

O; R_1C; Metall; R_2C; O; C; R_3

Metallsalze der 1-3-Diketone

O; N; R C; O; O=N; Metall; O

Dinitrokörper

und andere, auf die wir später zu sprechen kommen.

---

[1]) Vgl. H. Kauffmann, „Über den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen". Aus F. B. Ahrens Sammlung chem. und chem.-techn. Vorträge 9; H. Kauffmann, „Die Valenztheorie", Stuttgart 1911 bei F. Enke, S. 432 ff. und neuerdings Ber. 45, 781, 2333 (1912); 46, 3788, 3801, 3808 (1913); 49, 1324 (1916); H. Ley, „Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen", Leipzig 1911, Hirzel, S. 19 ff., sowie R. Möhlau und R. Adam, Zeitschr. f. Farbenindustrie. — [2]) Proc. Chem. Soc. 1892, 101, 189, 195; 1893, 53, 55, 63, 206; 1897, 228; 1902, 101 Transact. Chem. Soc. 87, 1272 (1905).

Es sind somit Kombinationen der Elemente C, N, O, S mit sich selbst oder untereinander bei doppelter Bindung der Atome. Dazu kommen noch stark ungesättigte Einzelatome, wie wir sie in den freien organischen Radikalen kennen lernten.

J. Lifschitz[1]) teilt die Chromophore dann noch im Sinne A. Werners in koordinativ gesättigte und koordinativ ungesättigte und unterscheidet bei letzteren drei Klassen, nämlich

1. einatomige Chromophore (freie Radikale, Farbstoffe, Additionsverbindungen),

2. zweiatomige (z. B. gewöhnliche, oben aufgeführte organische Chromophore),

3. chromophore Atomsysteme (konjugierte Verbindungen, innere Komplexsalze), die durch ihre Eigenart als strukturelles Ganzes optisch wirksam sind.

Es muß aber betont werden, daß der ungesättigte Charakter nur ein Faktor ist, der Atomgruppen zu Chromophoren macht.

Er ist nach H. Kauffmann[2]) nicht einmal der Faktor, der den Grad der chromophoren Wirksamkeit bestimmt. Eine gesetzmäßige Beziehung zwischen der Farbtiefe eines Stoffes und der Ungesättigtheit seiner Chromophore, etwa ein durchgehender Parallelismus zwischen der Verschiebung der Absorption nach Rot mit der Zunahme des ungesättigten Charakters ist nicht nachgewiesen[3]).

H. Kauffmann[4]) hat darauf hingewiesen, daß manche Chromophore (z. B. Nitroso-) ungemein leicht farbige Verbindungen (Chromogene) liefern können. Schon in Bindung mit dem optisch sehr wenig wirksamen Methyl geben sie Körper, die im Sichtbaren absorbieren. Solche Chromophore nennt Kauffmann selbständige Chromophore. Als unselbständige Chromophore bezeichnet er solche, die erst durch Vereinigung mit anderen chromophoren Gruppen sichtbar farbige Verbindungen zu erzeugen vermögen. Zu den unselbständigen Chromophoren gehören die Carbonyl- und die Äthylengruppe. Sie rufen erst in gegenseitiger Bindung (wie in den Chinoiden) Farbigkeit hervor.

---

[1]) Zeitschr. f. wiss. Photogr. **16**, 107 (1916). — [2]) Ber. **50**, 635 (1917). — [3]) l. c. und Lifschitz, Ber. **50**, 906 (1917); Ley, Ber. **50**, 243 (1917); **51**, 1808 (1918). — [4]) Ber. **40**, 2341.

Die Stellung einer chromophoren Gruppe im Molekül ist dabei von wesentlichstem Einfluß für die Entstehung der Farbe. Man unterscheidet nach ihrer Stellung im Molekül zwei Arten von chromophoren Gruppen: 1. Cyklostatische chromophore Gruppen. Sie befinden sich in einem Ringe als dessen Bestandteil. 2. Streptostatische chromophore Gruppen. Diese sind einem Atomkomplex angehängt.

Chromophore Gruppen sind durchweg ungesättigte Gruppen, und wie wesentlich auch hier für die Verstärkung oder Erzeugung der Farbe eine möglichst dichte Gruppierung der Atome ist, das sei nur an einigen Beispielen gezeigt. Von den Kohlenwasserstoffen:

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}} \qquad \underset{\text{II}}{\begin{matrix} H_5C_6 \\ H_5C_6 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}} \qquad \underset{\text{III}}{\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4 \\ | \\ C_6H_4 \end{matrix}}$$

ist, wie H. Klinger und Lonnes[1]) fanden, I farblos, II gelb, III[2]) intensiv rot gefärbt. Noch einfacher konstituierte Kohlenwasserstoffe, die farbig sind, fand später J. Thiele[3]) in den Derivaten des Fulvens. Dieser farbige Kohlenwasserstoff ist isomer mit dem farblosen Benzol, hat aber die Konstitution:

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>C=\overset{*}{C}H_2.$$

Er ist also von dichterer Atomgruppierung wie sein berühmtes Isomeres.

Während Fulven gelb gefärbt ist, zeigt das *-substituierte Dimethylderivat orange Farbe. Von den beiden folgenden Derivaten:

$$\begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix} \quad \text{und} \quad \begin{matrix} CH=CH \\ | \\ CH=CH \end{matrix}\!\!>C=C<\!\!\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}$$

ist das erstere ein Öl von der Farbe einer Chromsäurelösung, das letztere ein fester Körper von prächtiger, tiefroter Farbe[4]).

---

[1]) Ber. 29, 2157 (1896). — [2]) Siehe auch Graebe, Ber. 26, 2354 (1893); 25, 3146 (1892). — [3]) Ber. 33, 668, 851, 3395 (1900); 36, 842 (1903); Liebigs Ann. 319, 226 (1901). — [4]) J. Thiele, Ber. 33, 666 (1900); H. Kauffmann, l. c.; v. Baeyer, Ber. 37, 2851 (1904). Weitere Beispiele siehe Stobbe, Liebigs Ann. 349, 333 u. 361 (1906); ferner Ley, Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1305.

Ähnliches finden wir bei der Carbonylgruppe, deren chromophore Eigenschaften viel stärker ausgeprägt sind als die der doppelten Kohlenstoffbindung. Eine einzige =C=O-Gruppe erzeugt noch keine Farbe. Bei Anwesenheit von zwei solchen Gruppen erscheint die Farbe, wenn die beiden Gruppen benachbart sind. CH_3–CO–CO–CH_3 ist gelb gefärbt, CH_3–CO–CH_2–CO–CH_3, CH_3–CO–CH_2–CH_2–COCH_3 sind farblos. Triketopentan aber: CH_3–CO–CO–CO–CH_3 [1]) ist orangerot, also stärker gefärbt als Diacetyl, wie das ja auch zu erwarten war.

Wie auch hier die dichtere Lagerung eine wesentliche Rolle spielt, das mögen folgende Beispiele zeigen:

C=O	C=O	CO—CO	CO—CO
farblos	orange	gelb	orange

Besonders günstige Objekte für das Studium des Zusammenhanges zwischen Farbe und chemischer Konstitution boten Derivate der Butadien-β-γ-dicarbonsäure

$$\begin{array}{l} H_2\overset{\delta}{C}=\overset{\gamma}{C}—COOH \\ \qquad\;\; | \\ H_2\underset{\alpha}{C}=\underset{\beta}{C}—COOH \end{array}$$

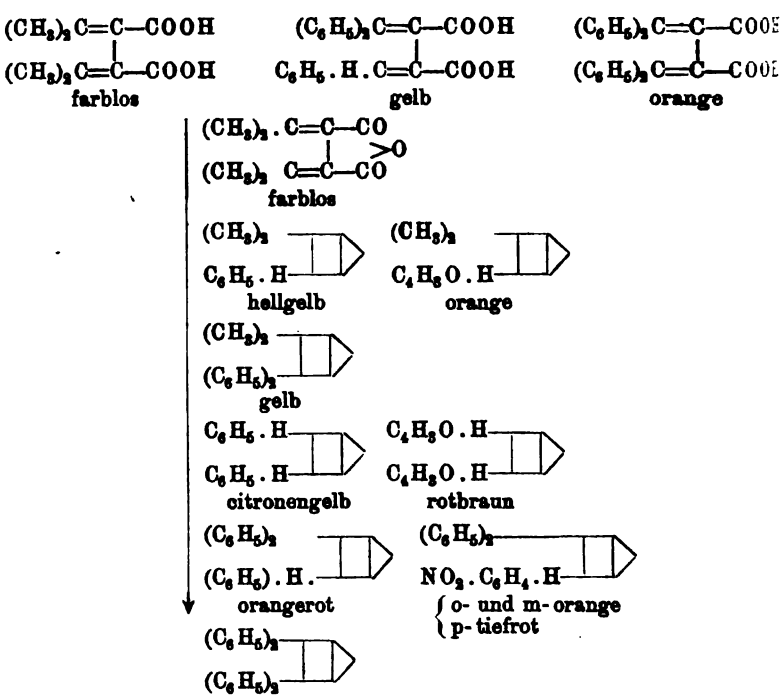
und der ihres Anhydrids:

$$\begin{array}{l} H_2C=C—CO \\ \qquad\;\; | \quad\;\; >O \\ H_2C=C—CO \end{array}$$

der sogenannten Fulgide. H. Stobbe[2]), der viele und wertvolle Beiträge zum Kapitel Farbe und chemische Konstitution geliefert hat, studierte diesen Gegenstand an zahlreichen Derivaten dieser Verbindungen, von denen wir einige herausgreifen. Die aliphatisch substituierten Butadiencarbonsäuren und Fulgide sind farblos. In dem Maße, als Phenyl-, Furyl- (C_4H_3O–) u. a. Reste die Wasserstoffatome obiger Verbindungen ersetzen, tritt Farbigkeit zutage, so wie es folgende Formeln zum Ausdruck bringen.

---

[1]) F. Sachs, Ber. **34**, 3047 (1901); **35**, 3309 (1902); **36**, 3221 (1903). — [2]) Liebigs Ann. **349**, 333 (1906); **380**, 1 ff. (1911); dort findet sich auch die ganze Literaturzusammenstellung.



Durch Ringbildung, die oft eine engere Gruppierung der Atome zur Folge hat, kann Farbvertiefung entstehen. Hierfür hat H. Stobbe[1]) folgendes Beispiel gebracht:

$CH=CH.C_6H_5$ / CH / CH — *α-δ*-Diphenylbutadien, farblos

$C=CH.C_6H_5$ / CH / CH — Benzalinden, gelb

Fügt sich aber z. B. Sauerstoff so in eine Verbindung ein, daß ein heterocyklischer Ring entsteht, so tritt Farberhöhung ein:

$C_6H_5.CH$ $CH.C_6H_5$ / HC CH / CO — Dibenzalaceton, gelb

O / $C_6H_5.C$ $C.C_6H_5$ / HC CH / CO — Diphenylpyron, farblos

---

[1]) Liebigs Ann. 349, 349 (1906).

Auch die Konfiguration von stereochemischen Verbindungen ist oft von Einfluß, und aus mehreren Beispielen sei das herausgegriffen, das von C. Paal und Schulze entdeckt wurde[1]).

Dibenzoyläthylen, $C_6H_5.CO.CH{=}CH.CO.C_6H_5$, existiert in den zwei stereoisomeren Formen:

$HCCOC_6H_5$ ‖ C_6H_5COCH — gelb

$HC{-}COC_6H_5$ ‖ $HC{-}COC_6H_5$ — farblos

Analog ist es bei den Stereoisomeren des Diäthoxy-Naphthostilbens[2]) und des Benzaldesoxybenzoins[3]).

Wir haben gesehen, daß die chromophoren Gruppen durchweg ungesättigte Gruppen sind, daß meist mehrere chromophore Gruppen im Molekül vorhanden sein müssen, um sichtbare Farbe hervorzurufen und daß eine engere Gruppierung die Farbigkeit vertieft. H. Staudinger hat nun in einer Untersuchung über Farbe und Konstitution bei Carbonylverbindungen[4]) gezeigt, daß in diesen Verbindungen die Farbe desto mehr vertieft wird, je ungesättigter das Carbonyl ist. Ordnet man die Carbonylverbindungen entsprechend der Reaktionsfähigkeit des Carbonyls und ihrer Farbigkeit, so ergibt sich folgende konkordante Reihenfolge:

Chinone	sehr reaktionsfähig,	farbig
Ungesättigte Ketone .	↓ abnehmend	↓
Aldehyde	bis	
Aromatische Ketone .	↓	↓
Säurederivate	wenig reaktionsfähig,	farblos.

Der Augenschein lehrt, daß sich in einem farbigen Körper die chromophoren Gruppen in konjugierten Stellungen befinden, und in der Tat zeigte Staudinger, daß Verbindungen mit konjugierten Systemen im allgemeinen auch reaktionsfähiger sind als solche ohne Konjugation. Noch ungesättigter sind aber Verbindungen mit gekreuzten Systemen von Doppelbindungen, und sie zeigen in der Tat die relativ stärkste Farbvertiefung[5]).

---

[1]) Ber. 33, 3784 (1900); 35, 168 (1902). — [2]) Elbs, Journ. f. prakt. Chem. 47, 72. — [3]) Stobbe u. Miedenzu, Ber. 34, 3897; s. a. M. Busch, Ber. 45, 76 (1912). — [4]) Liebigs Ann. 384, 45 (1911). — [5]) Vgl. ferner P. Friedländer u. F. Risse, Ber. 47, 1919 (1914). — Daß aber der Sättigungsgrad einer Äthylenbindung nicht allein über Farbe und Absorption entscheidet, sondern daß andere Faktoren ausschlaggebend sind, darauf hat Hugo Kauffmann hingewiesen, Ber. 50, 630 (1917); s. a. H. Ley, Ber. 50, 243; J. Lifschitz, Ber. 50, 906.

Einen gleichsam graphischen Ausdruck für diese Verstärkung des ungesättigten Charakters der besagten Atomgruppierungen und damit für die Ursache der Farbigkeit findet Hugo Kauffmann[1]) in der sogenannten „Zersplitterung der Valenz", einen Begriff, den wir früher schon entwickelt haben und dessen weitere Folgerungen wir bald kennen lernen werden.

Aus dem Besprochenen geht hervor, daß durch Kombination von chromophoren Gruppen in chemischen Verbindungen (Chromogenen) die Farbe erzeugt und mannigfach verändert werden kann. Man hat es dabei in der Hand, die Farbe zu erhöhen oder zu vertiefen. Führt man nun in ein Chromogen bestimmter Farbe neue Atomgruppen ein, so wird die Farbe wieder verändert, und zwar dadurch, daß 1. die Absorptionsgrenzen verschoben werden; dadurch wird die Farbe je nach der Natur der neu eingeführten Gruppen vertieft oder erhöht; 2. wird die Extinktion in bestimmten Regionen des Spektrums verändert.

Ganz besondere Farb- und Eigenschaftsveränderungen werden nun in Chromogenen durch einige Gruppen verursacht, die wir Auxochrome nennen, und die wir jetzt näher betrachten wollen.

Ursprünglich glaubte man, daß nur $-OH$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$ mit SO_3H und $COOH$ und andere, kurz salzbildende Gruppen Auxochrome wären. Neuere Untersuchungen haben aber gezeigt, daß das den Kern der verschiedenen Beziehungen nur unvollkommen trifft. Wird z. B. $-OH$ in $-OCH_3$ verwandelt, so ist die Fähigkeit der Hydroxylgruppe, Salze zu bilden, aufgehoben und damit müßte auch ihr auxochromer Charakter verschwinden. Das ist aber nicht der Fall, denn Nitrohydrochinonäther, $(CH_3O)_2C_6H_3 . NO_2$, ist gelb. So rechnen wir heute auch $-OCH_3$, $-OC_2H_5$ u. a. zu den auxochromen Gruppen, und Hugo Kauffmann[2]) hat folgende Definition gegeben: Ein Auxochrom ist eine Atomgruppe, die, ohne chromophore Eigenschaften zu besitzen, die Farbe eines Chromogens zu verstärken vermag. Auxochrome Gruppen haben dann meist noch die weitere Eigenschaft, eine Chromogen in einen Farbstoff zu verwandeln, d. h. aus einem Körper, der keine Verwandtschaft zur Faser hat, einen solchen zu erzeugen, der die ungebeizte oder gebeizte Faser anfärbt.

---

[1]) „Die Valenzlehre". Stuttgart 1911, Enke, S. 334 ff. — [2]) „Die Valenzhypothese", S. 482.

Über die Wirkung dieser Auxochrome machte man sich zuerst die einfache Vorstellung, daß sie durch den bloßen Vorgang der Substitution die Farbe eines Chromogens zu verändern vermögen. Bald merkte man aber, daß diese Annahme unzureichend ist, und daß infolge dieser Substitution noch andere Veränderungen im Molekül stattfinden müssen. Folgende Beobachtungen haben dazu geführt.

Die meisten und wichtigsten Chromogene sind Benzolderivate, und nur dann wirkt die Substitution durch ein Auxochrom farbvertiefend, wenn es Wasserstoffatome des Benzolkerns ersetzt[1]). Aber auch hier ist die Stellung von wesentlichstem Einfluß; o-Nitranilin z. B. ist orange, p-Nitranilin gelb. Nur solche nicht chromophore Gruppen haben als Auxochrome zu gelten, welche bei **direkter** Verkettung mit dem Benzolring eines Chromogens die Farbe verstärken[2]).

Wie können nun durch diese direkte Substitution in einem Benzolkern Veränderungen eintreten, die die Farbigkeit zur Folge haben? Es gibt darüber zwei verschiedene Ansichten. Nach der einen, die besonders Hugo Kauffmann ausgebildet hat, finden im Benzolkern Veränderungen in den Valenzverhältnissen statt, die sich durch unsere Formeln nicht oder nur unvollkommen in den Grenzzuständen ausdrücken lassen (Auxochromtheorie). Nach anderen finden Umlagerungen des Benzolkerns usw. unter dem Einfluß der Auxochrome statt (Umlagerungstheorie).

H. Kauffmann kam auf seine Theorie durch das Verhalten von Dämpfen organischer Verbindungen gegenüber Teslaströmen[3]). Während bei starker Verdünnung die Energie der Teslaströme absorbiert und in Licht umgewandelt wird, ist dies im allgemeinen nicht der Fall, wenn die Dämpfe dichter sind. Dann findet in der Regel keine nennenswerte Absorption und damit kein Leuchten statt. Die Dämpfe bleiben dunkel und werden höchstens bei sehr hohen Spannungen von häufig grün gefärbten Funken durchschlagen.

---

[1]) Ersatz eines Wasserstoffatoms der Seitenkette bewirkt unter Umständen Farbaufhellung. Siehe Kauffmann, „Valenzlehre", S. 483. — [2]) Ebenda. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **26**, 719 (1898); **27**, 519 (1898); **28**, 688 (1899); **50**, 350 usw.; Ber. **33**, 1725 (1900); **34**, 682 (1901); ferner die „Auxochrome" und die „Valenzlehre", S. 493 ff.

Von dieser Regel gibt es indessen Ausnahmen, indem die Dämpfe gewisser Verbindungen unter höheren Drucken, selbst unter Atmosphärendruck die Energie der Teslaströme in Licht umzuwandeln vermögen. In der Fettreihe leuchten die Dämpfe von nur wenigen Substanzen (besonders von Ketonen), in der Benzolreihe zeigen eine sehr große Anzahl von Stoffen Leuchterscheinungen. Kauffmann wies nach, daß hier der Sitz der Lichtemission im Benzolkern zu suchen ist. Es ergab sich aber noch eine Beziehung zu den Fluoreszenzerscheinungen. Benzolderivate, die im Dampfzustande durch Teslaströme violett leuchten, fluoreszieren auch in alkoholischer Lösung mit der gleichen Farbe. Der Benzolkern kann sich somit auch bei der violetten Fluoreszenz als Luminophor betätigen.

Nun leuchtet Benzol unter Luftdruck bei der Einwirkung von Teslaströmen nicht, wohl aber leuchten Anilin, Dimethyl- und Diäthylanilin. Auch Hydrochinon und seine Äther, Naphthalin, Biphenyl und viele andere Benzolderivate zeigen die Leuchterscheinungen mit Teslaströmen.

In alkoholischer Lösung zeigt Benzol Fluoreszenzbanden, die im Ultraviolett liegen und die man gemessen hat. In Anilin und Dimethylanilin sind die Fluoreszenzbanden bereits nach dem sichtbaren Gebiete hin verschoben und ebenso, nur nicht so stark, wenn Hydroxyle statt der Amidogruppe den Benzolkern substituiert haben.

Kurz, in beiden Fällen macht es den Eindruck, als ob Lumineszenz und Fluoreszenz beim Benzol durch Substitution, besonders durch Gruppen, wie NH_2, $NHCH_3$, $N(CH_3)_2$, OH, OCH_3 u. a., erheblich verstärkt werden.

Nun leuchten die verschiedenen Benzolderivate mit verschiedener Farbe und Intensität und die Banden zeigen innerhalb gewisser Grenzen Variationen. Um dies zu erklären, nimmt Kauffmann an, daß der Benzolkern durch die substituierenden Gruppen in verschiedene Zustände gebracht wird.

In jedem Benzolderivat hat der Benzolring seinen eigenen Zustand, und je nach diesem Zustande verhält sich der Ring bei den chemischen Reaktionen, und durch ihn sind seine konstitutiven physikalischen Eigenschaften bedingt. Vergleicht man alle Benzolderivate miteinander, so kann man sie so in eine Reihe ordnen, daß von einem zum anderen der Zustand des Ringes

sich kontinuierlich ändert. Von diesen unendlich vielen Zuständen sind einige besonders ausgezeichnet, nämlich dadurch, daß sie sich durch Konstitutionsformeln ausdrücken lassen.

Ein erster Grenzzustand entspricht der Kekuléschen Formel (wenn man in sie noch die Valenzlinien einzeichnet). Er existiert in den Stoffen, deren Fluoreszenzband sich weit draußen im Ultraviolett befindet und ist dem Benzol und seinen niederen Homologen eigen.

Ein zweiter Grenzzustand ist den Substanzen eigen, deren Dämpfe violette Teslalumineszenz zeigen, denn dieser laufen verschiedene andere Eigenschaften parallel. Einesteils eine physikalische, nämlich die magnetische Molekularrotation, bei der sie alle Anomalien zeigen [1]). Anderenteils eine chemische, auf die Kauffmann aufmerksam machte. Die violett lumineszierenden Benzolderivate lassen sich zu Chinonen oder Chinonderivaten oxydieren, und zwar die am leichtesten, die am stärksten leuchten. Für den zweiten Grenzzustand stellt darum Kauffmann eine chinoide Formel auf:

In diesem zweiten Zustande befinden sich auch die Stoffe, deren alkoholische Lösungen violett fluoreszieren.

Ein dritter Grenzzustand ist durch das Fehlen von Lumineszenz- und Fluoreszenzerscheinungen charakterisiert „und hebt sich von den anderen chemisch dadurch sehr weit ab, daß der Ring seine große Reaktionsfähigkeit eingebüßt hat. Halogene oder Gruppen, die sich in Benzol oder gar in Phenol oder Anilin leicht einführen lassen, treten nur schwierig ein" [2]). Hierher gehören besonders die Nitrokörper. Die früher geäußerte Vermutung, daß der dritte Grenzzustand der Clausschen Benzolformel entspreche, hat sich nicht bewährt.

Nehmen wir an, daß sich ein Benzolderivat in einem dieser drei oder einem dazwischen liegenden Zustand befindet, so wird

[1]) Auch bei der Molekularrefraktion zeigen sie meistens Anomalien. —
[2]) Kauffmann, „Valenzlehre", S. 500.

jede neu hinzutretende Gruppe diesen Zustand nach der einen oder anderen Seite hin verschieben können. Auxochrome Gruppen haben nun auf die Zustandsveränderungen des Benzolkerns einen ganz besonderen Einfluß.

Die wichtigsten Auxochrome sind NH_2 und OH[1]). Dabei ist NH_2 ein viel stärkeres Auxochrom als OH. In diesen Gruppen sind die Atome N und O für die Auxochromwirkung die wichtigsten, die Wasserstoffatome sind von untergeordneter Bedeutung. Ersetzt man die Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Methyle, so geht die Auxochromwirkung nicht verloren. Sie wird eher noch etwas verstärkt. Ersatz der Wasserstoffatome durch Acyl- oder ungesättigte Reste, wie $-COCH_3$, $-COC_6H_5$, $=CH.C_6H_5$ u. a., schwächt die auxochrome Wirkung sehr stark; Salzbildung, d. h. Überführung des dreiwertigen Stickstoffs in den fünfwertigen, vernichtet die auxochrome Wirkung völlig. — Beim Hydroxyl bewirkt der Ersatz von H durch Alkyl eine geringe, der durch Acyl eine starke Herabminderung des auxochromen Charakters. Salzbildung, d. h. Übergang von $-OH$ in $-ONa$, erhöht indessen die auxochrome Wirkung außerordentlich. Ja, sie wird dabei so stark, daß ONa fast wirkt wie NH_2.

Auf Grund der magnetooptischen Anomalien, von denen wir gleich reden werden, stellte Kauffmann die Auxochrome zu folgender Reihe zusammen:

$OCOCH_3$	OCH_3	$NHCOCH_3$	NH_2	$N(CH_3)_2$	$N(C_2H_5)_2$
— 0,26	+ 1,457	+ 1,949	+ 3,821	+ 8,587	+ 8,816

Die Zahlen sind ein Maß für den Wirkungsgrad der Auxochrome und sollen eine Vorstellung von der Größe der Verschiebung geben, welche diese Gruppen im Zustande des Benzolringes hervorrufen. Die acetylierte Hydroxylgruppe ist danach überhaupt kein Auxochrom, Methoxyl- und Acetylamido- sind nur schwache Auxochrome. Zwei Methoxyle in p-Stellung verschieben den Zustand bereits stärker; ihr Wirkungsgrad ist 2,999. Erst die Amino- und Dialkylaminogruppe bewirken bedeutende Verschiebungen des Zustandes des Benzolringes. Gliedern sich an einen Benzolring noch andere, so verschieben sie den Zustand nach derselben Richtung wie Auxochrome. Verbindungen wie Diphenyl und Naphthalin geben zwar noch fast farblose, die höheren, wie Chrysen und Pyren, aber gelbe Nitrokörper.

[1]) Vgl. auch E. Noelting, Chem.-Ztg. 1910, S. 1016.

Nicht ohne Einfluß auf die Verschiebung des Benzolzustandes ist sodann die Stellung der Auxochrome untereinander. Kauffmann prüfte hier die folgenden Verbindungen:

I	II	III	IV
OCH_3	OCH_3	OCH_3	OCH_3
NO_2	NO_2	OCH_3	OCH_3
	OCH_3		NO_2
OCH_3		NO_2	

I ist im festen Zustande stark gelb, II gelblichweiß, III blaßgelb und IV fast farblos. Die Auxochrome (hier OCH_3) unterstützen sich somit in p-Stellung.

Diese Hypothese hat man die Auxochromtheorie genannt[1]). Nach ihr ist der Benzolring „kein starrer toter und unveränderlicher Ballast, sondern ein äußerst empfindliches Gebilde, das sofort schon auf die leiseste Veränderung hin mit einem kleineren oder größeren Wechsel seiner Eigenschaften antwortet“[1]). Wird ein Auxochrom in ein Chromogen eingeführt, so verschiebt sich der Zustand des Benzolringes je nach dem Wirkungsgrade des Auxochroms so, daß der Ring sich an der Farbgebung kräftiger mitbeteiligen kann.

Aber nicht nur auf die Lichtabsorption, sondern auch auf andere optische Erscheinungen haben die Gruppen, die wir als Auxochrome bezeichnen, besondere Wirkungen. In Benzolderivaten erhöhen sie in anormaler Weise das Brechungsvermögen, und außerdem bewirken sie eine abnormale Steigerung des magnetischen Drehungsvermögens des polarisierten Lichtes. Unter dem Einfluß von Teslaströmen leuchten die Dämpfe der durch Auxochrome substituierten Benzolderivate mit violettem Licht. Alles dies deutet darauf hin, daß infolge der Substitution von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch Auxochrome Veränderungen im Valenzaustausch der Atome des Moleküls stattgefunden haben. Nach Kauffmann werden diese Veränderungen, wie bei den Chromophoren auch bei den Auxochromen, durch Valenzzersplitterung verursacht. Die Auxochrome erhöhen nach Kauffmann die Valenzzersplitterung des sie tragenden

[1]) Ber. 39, 1959 (1906).

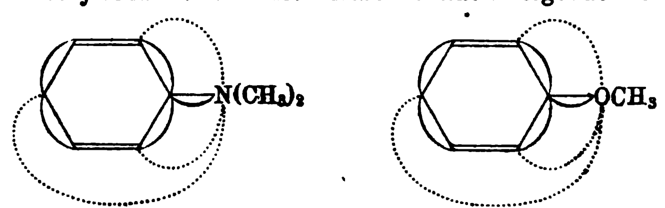
Ringkohlenstoffatoms. Wodurch erzwingen sie diese Valenzzersplitterung?

Da nur dreiwertiger Stickstoff auxochrom wirkt, nicht fünfwertiger, so muß die Befähigung des dreiwertigen Stickstoffs zu höherer Valenzbetätigung die Auxochromwirkung bedingen. Der dreiwertige Stickstoff kann dadurch in gesteigerten Valenzausgleich mit dem Benzolring treten und so die Valenzzersplitterung herbeiführen. Die nähere Untersuchung Kauffmanns hat ergeben, daß der Stickstoff sich mit einem gesteigerten Valenzbetrag an ein Kohlenstoffatom bindet und dabei einen zweiten ebenso großen Betrag, als die Steigerung ausmacht, zu anderweitigen Valenzausgleichen, die wir gleich kennen lernen werden, zur Verfügung stellt.

Beim Sauerstoff sind die gleichen Ursachen wirksam wie beim Stickstoff: Er verhält sich deshalb auxochrom, weil er imstande ist, aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen. Da seine diesbezügliche Fähigkeit geringer ist als die des Stickstoffs, wirkt er schwächer auxochrom als dieser.

Nach Betrachtungen[1]), die wir hier nicht wiedergeben können, kommt Kauffmann zu dem Resultat, daß der erste gesteigerte Valenzbetrag mit dem Stickstoff und Sauerstoff sich an einen Kernkohlenstoff bindet, den Benzolkern in einen chinonartigen Zustand (den sogenannten *D*-Zustand) versetzt oder ihn demselben nahe bringt. Andere Valenzbeträge (Valenzlinien) senden die besagten Atome an die o- und p-ständigen, nicht aber an m-ständige Kohlenstoffatome.

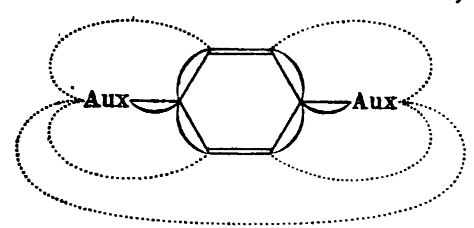
Dimethylanilin und Anisol haben danach folgende Formeln:



„Die vom Auxochrom zu den o- und p-Stellungen laufenden Linienbündel erstrecken sich zwischen einander nicht direkt verketteten Atomen, sind also streuend. Ihre Endpunkte sind daher chemischen Angriffen ausgesetzt, d. h. chemische Prozesse werden

1) „Valenzlehre“, S. 501 f.

den Ring in o- und p-Stellung anpacken.“ Je stärker die auxochromen Gruppen sind, desto mehr wird der Benzolring in den chinonartigen (*D*-) Zustand versetzt. Zwei auxochrome Gruppen müßten sich dann am wirkungsvollsten verstärken, wenn sie in p-Stellung zueinander stehen, und das bestätigt sich in der Tat. Die Formel sieht dann nach **Kauffmann** so aus[1]):



Man sieht daraus, daß die Valenzbetätigung nicht an **einen** bestimmten Ort im Molekül lokalisiert ist, sondern daß sie von mehreren Stellen, die über ein ganzes Radikal, z. B. Benzolkern, verteilt sein können, ihren Ausgangspunkt nimmt. Jedes o-p-ständige Auxochrom ist eine solche Stelle[2]) und wirkt gerade dadurch, daß es den Valenzausgleich zwischen Auxochrom und organischem Radikal zerstückelt. Es verursacht gleichsam eine Dezentralisation des Valenzausgleichs. Das gleiche findet nach **Kauffmann** auch beim Übergang von Mono- in Polyketone statt. Das Chromophor Carbonyl erzeugt, wie wir wissen, wenn es in der Einzahl im Molekül einer organischen Verbindung vorhanden ist, in der Regel nur Absorption im Ultravioletten, nicht aber im sichtbaren Gebiet. Zwei benachbarte Carbonyle geben aber bereits im Sichtbaren farbige Körper, und wenn gar drei benachbarte Carbonyle sich im Molekül einer Verbindung befinden, so besitzt diese bereits sehr intensive Farbe. Bei der Häufung der Gruppen

$$\begin{array}{ccccc} | & & | & & | \\ \mathrm{C{=}O} & \longrightarrow & \mathrm{C{=}O} & \longrightarrow & \mathrm{C{=}O} \\ | & & | & & | \\ & & \mathrm{C{=}O} & & \mathrm{C{=}O} \\ & & | & & | \\ & & & & \mathrm{C{=}O} \\ & & & & | \end{array}$$

[1]) „Valenzlehre“, S. 503. — [2]) Über die Konjugation von Auxochrom mit dem Zentralkohlenstoffatom als Ursache dafür, daß die o-p-Stellen vor den m-Stellen und vor den o-p-Stellen wieder die p-Stellen beim Valenzausgleich bevorzugt sind, siehe Ber. **46**, 3792ff., ferner die schöne Arbeit von P. **Friedländer**, Ber. **47**, 1919 (1914).

ist bei jedesmaligem Zutritt eines weiteren Chromophors eine Dezentralisation der chromophoren Funktionen eingetreten, die die Verstärkung der Farbe zur Folge hatte. Die Ursache für diese Dezentralisation muß in der Konjugation obiger Gruppen liegen, denn bei Verbindungen mit den Atomgruppen $-CO-CH_2-CO-$ und $-CO-CH_2-CH_2-CO-$ bleibt die augenfällige Farbverstärkung aus. Nun hat Kauffmann aber auch gefunden[1]), daß in dem Maße, wie sich Valenz zerstückelt, der basische und saure Charakter einer Verbindung zunimmt. Er formuliert aus dieser Erkenntnis das „Gesetz der Dezentralisation chemischer Funktionen": Der basische und der saure Charakter verstärkt sich mit wachsender Zerstückelung seines Sitzes[2]).

Nach Kauffmann hat das Molekül, wie ausgeführt, zwar nur eine einzige Strukturformel, es hat aber unendlich viele Zustände, die unter Änderung der äußeren Bedingungen (Wärme usw.) wechseln. Wenn nun in irgend einem Molekül zwei Atome untereinander den Valenzbetrag $\mathfrak{z}$ absättigen, so hat $\mathfrak{z}$ zwar für jeden genau und eindeutig festgelegten Zustand einen ganz bestimmten Zahlenwert. Da sich aber der Zustand unter den verschiedensten Bedingungen leicht verschiebt, so kann in den Zustandsformeln $\mathfrak{z}$ keinen bestimmten unveränderlichen Wert besitzen. Darum stellt Kauffmann[3]) das „Prinzip der verschiebbaren Zustände" auf: Die in den Zustandsformeln zu versinnlichenden Valenzabsättigungen besitzen keinen bestimmten unveränderlichen Zahlenwert. Reaktionsfähige Stellen eines Moleküls sind durch große, reaktionsträge durch kleine Schwankungen dieses Wertes gekennzeichnet.

Wir werden Anwendungen dieser Gesetze später noch kennen lernen. Auf andere Anwendungen dieses Gesetzes der „Dezentralisation chemischer Funktionen" sei verwiesen[4]).

Eine etwas andere Erklärung der Wirkung von Auxochromen geben H. Staudinger und N. Kon in ihrer Abhandlung „Über die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls"[5]). Danach erhöhen auxochrome Gruppen die Reaktionsfähigkeit des Carbonyls und anderer chromophoren Gruppen, die dadurch größere Partialvalenzen er-

---

[1]) Ber. **46**, 3801 (1915); **52**, 1425 (1919). — [2]) Vgl. Dilthey, Ber. **53**, 263 (1920). — [3]) Ber. **49**, 1324 (1916); **52**, 1425 (1919). — [4]) Ber. **47**, 1324 (1916); **52**, 1422 (1919); ferner „Die Naturwissenschaften" **5**, 21 (1917). — [5]) Liebigs Ann. **384**, 45 (1911).

halten. Eine Vertiefung der Farbe tritt aber nur ein, wenn die auxochrome Gruppe unter Vermittelung eines Benzolkerns an Carbonyl oder eine andere chromophore Gruppe gebunden ist. Es muß also der Zustand des Benzolkerns durch den Eintritt von Auxochromen in ihn verändert werden. Das geschieht nach Staudinger und Kon dadurch, daß durch die Wirkung der auxochromen Gruppen die normalerweise gesättigten Äthylenbindungen des Benzolkerns ungesättigt werden. Dabei werden die Äthylenbindungen des Benzolkerns bei der Substitution durch die Dimethylamidogruppe besonders ungesättigt, erhalten besonders große Partialvalenzen, und beide Forscher geben das durch folgende Formeln wieder:

$N(CH_3)_2$

Nachdem E. und O. Fischer 1878 erkannt hatten[1]), daß Fuchsin und verwandte Farbstoffe Derivate des Triphenylmethans sind, hatte man wesentliche Anhaltspunkte über die Konstitution jener Farbstoffe erhalten, und ein genaueres Studium hatte folgendes ergeben:

Durch den Eintritt von Amido- oder Hydroxylgruppen in das Molekül des Triphenylmethans entstehen noch keine Körper, deren Salze Farbstoffe sind. Diese Verbindungen, z. B. $(H_2NC_6H_4)_3CH$, sind selbst in Form ihrer Salze ungefärbt. Oxydiert man sie aber, so entstehen Carbinole, z. B. $(H_2NC_6H_4)_3COH$ (Pararosanilin), die nun die eigentlichen Farbbasen sind und deren Salze mit einem Äquivalent Säure die Farbstoffe (z. B. Parafuchsin) darstellen.

Nun zeigte es sich bei den Triphenylmethanfarbstoffen ganz allgemein, daß bei der Salzbildung mit einem Molekül Säure diese Säure nicht einfach an eine Amidogruppe angelagert wird, sondern daß stets Wasser bei dieser Salzbildung austritt:

$$\underset{\text{Pararosanilin}}{C_{19}H_{19}N_3O} + HCl = H_2O + \underset{\text{Parafuchsin}}{C_{19}H_{18}N_3Cl}$$

---

[1]) Liebigs Ann. 194, 286 (1878); siehe auch Ber. 37, 3355 (1904).

Dies Salz, der Farbstoff Parafuchsin, löst sich in Wasser ohne Hydrolyse auf.

E. und O. Fischer interpretierten diese Salzbildung damals wie folgt[1]: Zuerst addiert sich ein Molekül Säure an eine Amidogruppe des Carbinols:

$$(H_2NC_6H_4)_2C<^{C_6H_4NH_2}_{OH} + HCl = (H_2NC_6H_4)_2C<^{C_6H_4NH_2 . HCl}_{OH}.$$

Dies Additionsprodukt spaltet aber sofort in der folgenden Weise Wasser ab:

$$(H_2NC_6H_4)_2C<^{C_6H_4NH_2 . \boxed{H}\,Cl}_{\boxed{OH}} = H_2O + (H_2NC_6H_4)_2CC_6H_4\overset{Cl}{N}H_2$$

oder:

$$(H_2NC_6H_4)_2C\!-\!\langle C_6H_4 \rangle\!-\!\overset{Cl}{N}H_2.$$

Nun vermag aber Pararosanilin nicht nur dies eine Salz zu bilden, sondern noch drei weitere Moleküle Salzsäure zu addieren. Darum formulierte Rosenstiel[2] 1880 die Salzbildung mit einem Molekül Salzsäure folgendermaßen:

$$\underset{\text{Pararosanilin}}{(H_2NC_6H_4)_3C.OH} + HCl = H_2O + \underset{\text{Parafuchsin}}{(H_2NC_6H_4)_3CCl}$$

Er nahm also an, daß die Salzsäure nicht mit der Amido-, sondern mit der Hydroxylgruppe in Reaktion getreten ist. Erst neu hinzukommende Moleküle Salzsäure sollten dann von den Amidogruppen gebunden werden. Diese Interpretation erklärte zwar in anschaulicher Weise die besondere Salzbildung mit einem Molekül Säure, sie ließ auch die Bildung des Parafuchsins aus Tetrachlorkohlenstoff ohne weiteres verstehen, fand aber nicht viel Anklang, besonders weil das Hydrocyanpararosanilin, das mit dem Parafuchsin Analogie zeigen mußte, diese nicht hervortreten ließ[3]).

Inzwischen waren aber besonders durch R. Nietzki in der ersten Auflage seines bekannten Lehrbuches (1888) der Chemie der organischen Farbstoffe die Formeln der Triphenylmethanfarbstoffe nach der inzwischen allgemeiner angenommenen Fittigschen Chinonformel:

$$O=\langle C_6H_4 \rangle=O$$

---

[1]) Ber. 12, 2348 (1879). — [2]) Bull. [2] 33, 342 (1880); Compt. rend. 116, 194; 120, 192, 264, 331, 740 (1895). — [3]) Vgl. E. Fischer und Jennings, Ber. 26, 2222 (1893).

umgestaltet worden. Danach erhielt das Parafuchsin die Formel:

$$(H_2NC_6H_4)_2C{=}\langle\!=\!\!=\!\rangle{=}NH \cdot HCl$$

Es erscheint also als ein Derivat des Chinonimids, und der Stickstoff der Imidogruppe sollte es sein, der das erste Molekül Säure an sich fesselt und dadurch den eigentlichen Farbstoff bildet. Von drei weiteren Molekülen Salzsäure, welche nun noch aufgenommen werden können, treten natürlich zwei an die Amidogruppen, das dritte aber kann mit dem Chinonkern reagieren, denn es ist eine allgemeine Eigenschaft desselben, daß er leicht Salzsäure addiert.

Der Übergang von z. B. Pararosanilin in Parafuchsin wurde dann folgendermaßen dargestellt:

$$\underset{\displaystyle OH}{(H_2NC_6H_4)_2C}C_6H_4NH_2 + HCl = \underset{\displaystyle OH}{(H_2NC_6H_4)_2C} . C_6H_4NH_3Cl$$

$$\underset{\displaystyle \boxed{HO}}{(H_2NC_6H_4)_2C} . C_6H_4NH_2\boxed{H}\,Cl = HCl + (H_2NC_6H_4)_2C{=}C_6H_4{=}NH_2Cl.$$

Farbbasen und Farbstoffe besitzen danach eine ganz verschiedene Konstitution. Erstere sind einfache Hydroxyl- und Amidoderivate, letztere enthalten einen Chinonkern und damit ein Chromophor.

Diese Interpretation erhielt eine ganz neue Beleuchtung durch eine grundlegende Entdeckung, die R. Willstätter machte. Durch Oxydation von Brenzcatechin mit Silberoxyd unter sorgfältigstem Ausschluß von Wasser erhielt er in Gemeinschaft mit F. Müller[1]) zunächst ein farbloses Oxydationsprodukt, das Chinonreaktionen zeigte. Dies ist sehr unbeständig und verwandelt sich schnell in einen isomeren roten Körper, der ebenfalls Chinonreaktionen gibt. In Lösung von Äther bildet sich ein Gleichgewicht zwischen beiden und alles deutet darauf hin, daß diese zwei Oxydationsprodukte des Brenzcatechins Desmotrope im Sinne der Formeln:

$C_6H_4\langle{-O \atop -O}\rangle$ (mit O–O-Bindung) und $C_6H_4\langle{=O \atop =O}$

farblos rot

[1]) Ber. 41, 2580 (1908); 44, 2171 (1911).

sind. Analog müßte man erwarten, daß auch zwei Verbindungen:

I [Strukturformel] und II [Strukturformel]

möglich sind, von denen I farblos, II farbig ist. Freilich hat man diese Desmotropie bisher noch nicht realisieren können.

Mit der chinonartigen Interpretation war eine Formulierung gefunden, welche die vorhandenen Tatsachen befriedigend erklärte, und die Frage trat allmählich in den Hintergrund.

Erst als M. Gomberg 1900 das ungemein reaktionsfähige Triphenylmethyl entdeckt hatte, wandte sich die Aufmerksamkeit den Triphenylmethanderivaten von neuem zu, und die neueren Erfahrungen auf dem Gebiete der organischen und auch der physikalischen Chemie vermittelten uns eine erhebliche Vertiefung der Erkenntnis der farbigen Triphenylmethanderivate und der Triphenylmethanfarbstoffe.

Wir haben früher (S. 327) ausgeführt, wie Gomberg durch Einwirkung von Metallen auf Triphenylchlormethan einen Kohlenwasserstoff erhielt, dessen große Reaktionsfähigkeit dagegen sprach, daß er Hexaphenylmethan war und den darum sein Entdecker als ein Radikal mit dreiwertigem Kohlenstoff, als Triphenylmethyl $(C_6H_5)_3C$ ansprach. Außer der großen Reaktionsfähigkeit war aber auch noch die gelbe Farbe seiner Lösungen eine augenfällige Eigenschaft des Körpers. Diese ließ sich indessen aus der Formel $(C_6H_5)_3C$ nicht ersehen und darum suchte man nach einem anderen Ausdruck für die Konstitution des Kohlenwasserstoffs, in dem die bewährte Chromophortheorie zu ihrem Rechte kam. Da die Molekulargewichtsbestimmungen anfangs auf Werte wiesen, die der doppelten Formel näher waren als der einfachen, so ging man von dieser aus. Heintschel[1]) fand denn auch bald eine Formel:

H_5C_6, H_5C_6, H H, C_6H_5, C_6H_5 [Strukturformel]

in der durch die chinoide also chromophorhaltige Konstitution der farbige Charakter zum Ausdruck kam und die auch eine geringe

[1]) Ber. 36, 320 (1903).

Beständigkeit voraussehen ließ. Freilich waren hiermit die Peroxydbildung u. a. Reaktionen des Gombergschen Körpers nicht ohne weiteres zu verstehen. Aber bald empfahl P. Jacobson[1]) eine Formel, die alle Schwierigkeiten beseitigte und überaus elegant das Verhalten der merkwürdigen Verbindung erklärte. Sie bestand aus der Vereinigung eines chinoiden und eines nicht chinoiden Triphenylmethylrestes:

$$(C_6H_5)_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{C(C_6H_5)_3}$$

und danach war der von Gomberg erhaltene Körper: 1-Diphenylmethylen-4-Triphenylmethyl-Cyklohexadien (2,5). Er konnte als ein Derivat des Chinols:

$$O{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{OH}_{CH_3}$$

betrachtet werden. Im Chinol vermag die Methylgruppe sich leicht abzuspalten und an andere Stellen des Benzolkerns zu wandern. Analog konnte sich in Jacobsons Formel die substituierte Methylgruppe leicht ablösen nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{C(C_6H_5)_3} = (C_6H_5)_3C\cdot + (C_6H_5)_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}$$

$$\downarrow \text{Umlagerung}$$

$$(C_6H_5)_2\underset{H}{C}{-}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle$$

und zum Teil als Triphenylmethyl beständig sein. So war es verständlich, warum der Gombergsche Kohlenwasserstoff als Triphenylmethyl reagieren, aber doch doppeltes Molekulargewicht haben konnte. Diese geistvolle Interpretation hat lange Zeit Anerkennung gefunden, bis sie beim Studium der Lösungen von Triphenylmethylen durch eine andere ersetzt wurde, die zurzeit gilt.

Schon früh war es aufgefallen, daß festes Triphenylmethyl farblos, alle seine Lösungen aber intensiv gelb gefärbt sind. Man mußte nach neueren Erfahrungen in der organischen und physikalischen Chemie schließen, daß die Konstitution der gelb gefärbten Verbindung in Lösung verschieden ist von der des farblosen festen Körpers. Gomberg nahm deshalb an, daß es zwei isomere

---

[1]) Ber. 38, 196 (1905).

Triphenylmethyle gibt, die J. Schmidlin[1]) später auch fand. Dem festen, farblosen erteilte er die Konstitution des Hexaphenyläthans I. Beim Auflösen geht dies in eine andere Modifikation II über, die chinoide Konstitution (Jacobsonsche Formel) hat und deshalb (gelbe) Farbe besitzt:

$$\mathrm{C}\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C(C_6H_5)_3 \end{cases} \rightleftarrows \mathrm{C}\begin{cases} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_4 < {}^{H}_{C(C_6H_5)_3} \end{cases}$$

I benzoid II chinoid

Beim Auflösen wandelt sich I in II, beim Verdunsten des Lösungsmittels II in I um.

Um nun die leichte Oxydierbarkeit und sonstige große Reaktionsfähigkeit des Triphenylmethyls in Lösungen zu erklären, machte Gomberg noch weitere Annahmen. Lösungen von Triphenylmethyl in flüssiger schwefliger Säure besitzen eine erhebliche Leitfähigkeit, die mit der Verdünnung zunimmt. Der Körper muß somit in zwei Ionen gespalten sein, und diese Ionisierung erleidet nach Gomberg das chinoide Triphenylmethyl, wobei es in ein chinoides und ein benzoides Ion zerfällt:

$$(C_6H_5)_2C : C_6H_4 < {}^{H}_{C(C_6H_5)_3} \rightleftarrows \left[(C_6H_5)_2C : C_6H_4 < {}^{H}\right]^{\cdot} + \left[(C_6H_5)_3C\right]'.$$

Von diesen beiden Ionen wird nun angenommen, daß in gewissen Lösungen nur die benzoide Form beständig ist, so daß sich dann die chinoide sofort in diese umwandelt. Die benzoide Form ist aber nichts anderes als ein Triphenylmethylion, und dieses soll dann die außerordentliche Reaktionsfähigkeit Sauerstoff, Halogenen usw. gegenüber besitzen.

„Sämtliche Reaktionen des Triphenylmethyls werden nunmehr verständlich auf Grund der gemeinsamen Basis der folgenden, eng miteinander im Zusammenhang stehenden Hypothesen: 1. Tautomerisation zu einer chinoiden Verbindung mit der von Jacobson vorgeschlagenen Formel. 2. Wenigstens teilweise Dissoziation dieser Verbindung in die positiven und negativen Ionen, und zwar in allen Solvenzien. 3. Übergang dieser Ionen ineinander durch Tautomerisation[2])."

Aber die Verhältnisse erwiesen sich als noch einfacher, und wir verdanken diese Klärung den Arbeiten von W. Schlenk, die

[1]) Siehe auch Schmidlin, Ber. 41, 2471 (1908). — [2]) Ber. 40, 1883 (1907).

wir bereits im Kapitel „Freie Radikale“ ausführlich besprochen haben. Es war ihm gelungen, auch aus Phenylbiphenylmethanchloriden und Tribiphenylmethanchlorid das Chlor zu eliminieren, so daß man die Reaktionsprodukte aus folgenden Triarylmethanchloriden:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>CCl \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CCl \qquad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5C_6H_4 \\ C_6H_5C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CCl \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 . C_6H_4 \\ C_6H_5 . C_6H_4 \\ C_6H_5 . C_6H_4 \end{matrix}\!\!>CCl$$

$$\text{I} \qquad\qquad \text{II} \qquad\qquad \text{III} \qquad\qquad \text{IV}$$

miteinander vergleichen konnte. In festem Zustande sind die Körper aus I, II und III farblos und bimolekular, der aus IV dagegen tiefviolett gefärbt, monomolekular und überaus zersetzlich. Löst man die farblosen Körper aus I, II und III in indifferenten Lösungsmitteln auf, so wird die Lösung farbig, und zwar ceteris paribus desto intensiver, je mehr man von links nach rechts geht. Die Lösung aus I ist gelb, die aus II orange, die aus III tiefrot[1]). Molekulargewichtsbestimmungen in diesen Lösungen ergaben Werte, die zwischen dem einfachen und doppelten Molekulargewicht lagen, so daß man in den Lösungen ein Gleichgewicht zwischen Hexaaryläthan und Triarylmethyl im Sinne der Gleichung:

$$Ar_3C . CAr_3 \rightleftarrows 2\,Ar_3C,$$

aber ohne Ionenspaltung annehmen muß. Dabei zeigte es sich, daß die Intensität der Farbe desto größer war, je mehr man die Lösungen verdünnte, also das Gleichgewicht von links nach rechts verschob, und J. Piccard hat, wie zu Anfang des Kapitels mitgeteilt, gefunden, daß mit der Zunahme der Intensität der Färbung das Molekulargewicht der gelösten Verbindung sich der Triphenylmethylformel, also der einfachen Molekularformel, nähert. Konzentriert man die Lösung, so findet allmähliche Abnahme der Färbung und zugleich Zunahme des Molekulargewichts nach dem doppelten Wert hin statt, bis bei den Körpern aus I, II und III die farblosen Äthanderivate auskristallisieren. Daraus ergibt sich, daß die Farbigkeit an die freien Triarylmethylradikale, also an das Vorhandensein freier Valenz geknüpft ist. Das war eine für den augenblicklichen Stand der Frage überaus wichtige Erkenntnis. Doch wir sind der Entwickelung vorausgeeilt und kehren zur

---

[1]) Das violette Reaktionsprodukt aus IV löst sich auch mit violetter Farbe auf.

Diskussion der Formeln der farbigen Triphenylmethyle.
Hier war eine Entscheidung zwischen folgenden Formeln:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!C_6H_5 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!\langle\!=\!=\!\rangle\!<\!H$$

bzw.

$$\begin{matrix} C_6H_5 . C_6H_4 \\ C_6H_5 . C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!C_6H_4 . C_6H_5 \quad \text{und} \quad \begin{matrix} C_6H_5 . C_6H_4 \\ C_6H_5 . C_6H_4 \end{matrix}\!\!>\!C\!=\!\langle\;\;\rangle\!=\!\langle\;\;\rangle$$

zu treffen. Sehen wir zunächst, wie man zu diesen Formeln kam.

Halochromie.

Unmittelbar nach Gombergs Entdeckung teilten fast gleichzeitig Norris und Sanders[1]), sowie Kehrmann und Wentzel[2]) Versuche mit, die das Verhalten des Triphenylchlormethans Säuren gegenüber zum Gegenstand hatten. Wenn man diesen farblosen Körper mit kalter konzentrierter Schwefelsäure übergießt, so entwickelt sich Salzsäure und es entsteht eine goldgelb gefärbte Lösung. Ganz analog verhält sich Parafuchsin. Verdünnt man die konzentriert schwefelsaure Lösung des Triphenylchlormethans sukzessive mit Wasser, so bleibt sie zunächst gelb und klar. Bei Zusatz von viel Wasser trübt sich die Flüssigkeit allmählich, wobei die Intensität der gelben Farbe abnimmt, und schließlich kommt ein Punkt, wo die letztere ganz verschwunden ist. Dann hat sich eine weiße Ausscheidung gebildet, die sich als Triphenylcarbinol, $(C_6H_5)_3COH$, erwies.

Diese Reaktion war in mehrfacher Hinsicht rätselhaft. Ihr äußerer Verlauf glich durchaus der Zersetzung eines salzsauren Salzes durch Schwefelsäure, und Kehrmann betont ausdrücklich die Ähnlichkeit der Erscheinung mit der beim Übergießen von Kochsalz mit konzentrierter Schwefelsäure. Danach müßte man sie folgendermaßen formulieren:

$$(C_6H_5)_3CCl + HOSO_2OH = HCl + (C_6H_5)_3C . OSO_2OH.$$

Wenn man diese Analogie gelten läßt, so müßte der Triphenylmethylrest basische Eigenschaften besitzen. Wie war dann aber die Farbe der schwefelsauren Lösung und einiger Doppelsalze des Triphenylmethylchlorids zu erklären? Das Chlorid, dem zweifellos die Konstitution

$$(C_6H_5)_3CCl$$

[1]) Amer. chem. Journ. 25, 54 (1901). — [2]) Ber. 34, 3815 (1902).

war farblos, das Sulfat gefärbt. Letzteres mußte ein
...or enthalten, ersteres nicht. Durch die Formeln obiger
...ng kam dies nicht zum Ausdruck, die Konstitution beider
...nnte somit nicht dieselbe sein.

... zeigt Triphenylcarbinol konzentrierter Schwefelsäure
...r dasselbe Verhalten wie Triphenylchlormethan, es löst
... gelber Farbe darin auf. Als Kehrmann und Wentzel
... eine ätherische Lösung des Carbinols mit konzentrierter Salzsäure versetzten, wurde auch sie gelb. Bald verschwand indessen die gelbe Färbung und die farblose Lösung enthielt jetzt Triphenylchlormethan. Als man statt der ätherischen eine Eisessiglösung der Verbindung anwendete, entstand auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure eine orangegelbe Farbe, die stundenlang beständig war. Also auch Salzsäure vermag mit Triphenylcarbinol wenigstens vorübergehend eine gelbe Verbindung zu bilden. Als man nun prüfte, ob die gelbe Farbe vielleicht durch Addition von Säure an jene Verbindung gebildet wurde, zeigte es sich, daß dies nicht der Fall war.

Außer diesen farbigen Salzen in Lösung bildet Triphenylchlormethan mit $AlCl_3$, $SnCl_4$ und anderen Verbindungen feste farbige Doppelsalze von den Formeln: $(C_6H_5)_3CCl, AlCl_3$; $(C_6H_5)_3CCl, SnCl_4$.

Kehrmann und Wentzel erklärten diese Erscheinungen durch die Annahme von Tautomerie: Triphenylchlormethan und ähnliche Körper existieren in zwei, vielleicht desmotropen Formen, einer farblosen und einer gelb gefärbten. Die farblose hat zweifelsohne die Konstitution $(C_6H_5)_3C.Cl$. Für die Konstitution der farbigen wurde eine Ansicht maßgebend, die sich an jene schon mitgeteilte Annahme einer chinoiden Konstitution des Triphenylmethyls anlehnt. Norris und Sanders[1]) erteilten diesem Kohlenwasserstoff seinerzeit die Formel:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!>C=\langle\!=\!=\!\rangle\!\!<$$

nahmen also an, daß er Diphenylphenylenmethan mit einem zweiwertigen Kohlenstoffatom ist.

Von dieser Formel leiten Kehrmann und Wentzel die oben beschriebenen farbigen Salze ab, indem sie voraussetzen, daß die

[1]) l. c., S. 117.

zwei Valenzen des zweiwertigen Kohlenstoffatoms durch Salzsäure bzw. Schwefelsäure gesättigt werden:

$$(C_6H_5)_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{Cl} \quad \text{bzw.} \quad (C_6H_5)_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{OSO_3H}$$

Nach der Ansicht dieser Forscher verhält sich das zweiwertige Kohlenstoffatom hier analog wie dreiwertiger Stickstoff. Es vermag unter Salzbildung Säure zu addieren, es besitzt basischen Charakter.

Danach müßte es auch zwei desmotrope Triphenylchlormethane geben, nämlich:

$$(C_6H_5)_3CCl \quad \text{und} \quad (C_6H_5)_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{Cl}$$

benzoid, farblos, ätherartig; chinoid, gelb, salzartig.

Ersteres lag im festen Triphenylchlormethan, letzteres in der mit konzentrierter Salzsäure versetzten orangefarbigen Lösung vor.

Diese Ansicht schien die Erscheinungen auf Grund der herrschenden Theorien einfach und harmonisch zu erklären. Besonders Gomberg und seine Schüler suchten sie durch Experimentaluntersuchungen zu stützen. Sie nahmen an, daß sich die farbigen Salze der Triarylmethanverbindungen von Basen der allgemeinen Formel:

$$R_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{OH}$$

ableiteten, die mit Säuren im Sinne der Gleichung:

$$R_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{OH} + HCl\,(OSO_3H\ \text{usw.}) = H_2O + R_2C{=}\langle\overline{\underline{\quad}}\rangle{<}^{H}_{Cl\,(OSO_3H)}$$

reagieren können, also ähnlich wie Ammoniumbasen. Diese mit den Triarylcarbinolen Ar_3COH isomeren Basen nannte Gomberg: Chinocarboniumbasen.

Für diese Formulierung führen M. Gomberg und L. H. Cone noch merkwürdige andere Reaktionen an[1]. Als diese Forscher Tribromtriphenylmethylchlorid $(BrC_6H_4)_3CCl$ in flüssiger schwefliger Säure lösten und diese Lösung nach einiger Zeit wieder

[1] Liebigs Ann. 376, 183 (1910).

verdunsten ließen, erhielten sie nicht mehr die ursprüngliche Verbindung, sondern ein Monochlordibromtriphenylmethylbromid, in dem ein Bromatom die Rolle übernommen hat, die vorher das Chloratom besaß und umgekehrt.

Das am Methankohlenstoff sitzende Chlor war also in den Ring gewandert, und ein Br-Atom des Ringes hat andere Eigenschaften bekommen. Dies Bromatom ließ sich jetzt beim Behandeln der Verbindung mit Chlorsilber leicht gegen Chlor austauschen:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{(BrC_6H_4)_2}{ClC_6H_4}CBr + AgCl = AgBr + \genfrac{}{}{0pt}{}{(BrC_6H_4)_2}{ClC_6H_4}CCl,$$

was bei der Verbindung $(BrC_6H_4)_3CCl$ nicht möglich war. Das eine Brom hat also bei dieser Reaktion seine feste Bindung an den Benzolkern verloren und ist jetzt lockerer, und zwar salzartig gebunden, die zwei anderen Br-Atome behalten ihre feste Bindung.

Analog verhielt sich p-Bromtriphenylchlormethan, und Gomberg und Cone interpretieren diese Reaktionen durch folgendes Schema:

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4Br}{\diagdown Cl} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>C=\langle\bigcirc\rangle\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown Br} + AgCl \longrightarrow$$

$$\genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>C=\langle\bigcirc\rangle\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup Cl}{\diagdown Cl} \longrightarrow \genfrac{}{}{0pt}{}{C_6H_5}{C_6H_5}>C\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup C_6H_4Cl}{\diagdown Cl}$$

So bestechend die Interpretation mit der Chinocarboniumtheorie auf den ersten Blick war, so hielt sie doch bei genauer Prüfung nicht stand. Man wollte die Farbigkeit durch eine chinoide Atomgruppierung zum Ausdruck bringen, bedachte aber nicht, daß Körper mit der Atomgruppierung:

$$=C=\langle\bigcirc\rangle\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup x}{\diagdown y}$$

sich nicht von einem Chinon, sondern von einem Chinol:

$$O=\langle\bigcirc\rangle\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup H}{\diagdown OH}$$

ableiten. Chinole sind aber erfahrungsgemäß keine Repräsentanten der Farbigkeit.

Dann wiesen Baeyer und Villiger[1]) beim Triphenylmethylchlorid noch auf folgendes hin. Lagen in seinen Doppelsalzen

---

[1]) Ber. 35, 1195 (1902).

und Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure wirklich chinoide Verbindungen vor, so mußten sie, wie andere Chinone, gegen Oxydations- und Reduktionsmittel reaktionsfähiger sein als farbloses Triphenylchlormethan bzw. Triphenylcarbinol. Das war aber durchaus nicht der Fall. Sie verhielten sich vielmehr genau wie diese.

Darum zogen Baeyer und Villiger[1]) es vor, die farbigen Verbindungen aus Triphenylcarbinol und Säuren als eine Art von Metallsalzen aufzufassen. Sie hatten schon früher gefunden[2]), daß tertiäre Alkohole basische Eigenschaften besitzen, und so erklärten sie im Gegensatz zu Kehrmann und Wentzel die Bildung der gelben Triphenylcarbinollösungen in Säuren, besonders Schwefelsäure, durch die Annahme, daß sich das Carbinol der Schwefelsäure gegenüber wie KOH verhält, daß es also nach folgender Gleichung reagiert:

$$(C_6H_5)_3C\boxed{OH + H}OSO_3H = H_2O + (C_6H_5)_3COSO_3H.$$

Das schien auf den ersten Blick nichts prinzipiell Neues zu sein, denn Rosenstiehl hatte, wie wir sahen, bereits 1880 in analoger Weise die Fuchsinbildung aus Rosanilin und Säure erklärt. Baeyer und Villiger faßten aber das Triphenylmethyl als ein zusammengesetztes organisches Metall auf (das in der unorganischen Chemie etwa dem Ammonium entsprach), ein Metall, dessen Hydroxyd zwar nicht basisch reagiert, das aber mit Säuren farbige Salze bilden kann. Es gibt nun auch farblose Derivate des Triphenylcarbinols, aber diese sollten esterartige Verbindungen sein, in denen sich der Triphenylmethylrest nicht im metallähnlichen Zustand befindet.

Um nun gewöhnliche, nicht ionisierbare Valenzen von metallähnlichen, ionisierbaren zu unterscheiden, bezeichnet Baeyer die letzteren bildlich durch eine Zickzacklinie ~~~ und nennt sie „Carboniumvalenzen“, wobei an die Analogie mit Ammonium- und Phosphoniumsalzen gedacht ist[3]).

Triphenylmethylchlorid und Triphenylcarbinol haben in festem Zustande keine Carboniumvalenz. Ihre Formeln sind daher:

$$(C_6H_5)_3CCl \quad \text{bzw.} \quad (C_6H_5)_3COH.$$

---

[1]) Ber. 35, 1195 (1902). — [2]) Ebenda, S. 3015. — [3]) Vgl. Baeyers und Villigers u. a. Arbeiten zur Carboniumtheorie außer l. c., Ber. 35, 1754, 3013 (1902); 36, 2774 (1903); 37, 597, 1183, 2848, 3191 (1904); 38, 569, 1156 (1905); 40, 3083 (1907); 42, 2624 (1909).

Wenn ersteres aber in eisessigsalzsaure Lösung gebracht bzw. mit Zinnchlorid zu einem Doppelsalz vereinigt wird, oder wenn letzteres mit konzentrierter Schwefelsäure in Reaktion tritt, so wird die Carboniumvalenz erzeugt. v. Baeyer drückt das durch folgende Gleichungen aus:

$$(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4 = (C_6H_5)_3C \sim\sim Cl . SnCl_4,$$
$$(C_6H_5)_3C . OH + H_2SO_4 = H_2O + (C_6H_5)_3C \sim\sim OSO_3H.$$

Analog formuliert dieser Forscher die Salze der Methoxy- und Halogen-Triphenylcarbinole u. a.

Den ganzen Vorgang aber, bei dem aus einer farblosen Verbindung durch chemische Einflüsse eine farbige wird, nennt Baeyer Halochromie: „Halochromie ist die Erscheinung, daß ungefärbte und schwach gefärbte Stoffe sich mit Säuren zu gefärbten Salzen verbinden können, ohne daß dabei eine chromophore Gruppe, etwa die chinoide, mitwirkt“ [1]).

Um diese Theorie zu stützen, war es zunächst nötig, die basische Natur solcher tertiärer Alkohole wie Triphenylcarbinol und damit den Salzcharakter der entstehenden Verbindungen augenfälliger zu beweisen. Darum suchten v. Baeyer und Villiger durch Einführung von Methoxylgruppen in das Molekül des Triphenylcarbinols dessen Basizität zu erhöhen. Sie stellten das Trianisylcarbinol dar und fanden, daß es wie Ammoniumbasen schon mit verdünnten Säuren gut kristallisierte Salze bildete. o- und m-Trimethoxytriphenylcarbinol verhielten sich durchaus analog, aber es bewirkt der Eintritt der Methoxylgruppe in die Parastellung die stärkste, in die Metastellung die schwächste Steigerung der Basizität.

Das Chlorid $(CH_3OC_6H_4)_3CCl$ ist farblos, mit einem Überschuß von Salzsäure entsteht aber ein rotes Salz. Auch das Nitrat ist intensiv gefärbt und zeigt die Zusammensetzung $(CH_3OC_6H_4)_3CONO_2 + 1^1/_2 NO_3H$ [2]).

Lagen in diesen Verbindungen wirkliche Salze vor, so mußten sie auch salzartige Eigenschaften zeigen. Das ließ sich in der Tat experimentell nachweisen. P. Walden hat schon früher gefunden, daß Triphenylchlormethan und Triphenylbrommethan sich

[1]) Halochromieerscheinungen werden außer durch konz. Schwefelsäure u. a. noch besonders hervorgerufen durch Trichloressigsäure und Zinntetrabromid; s. Ber. 51, 1828 (1918). — [2]) Ber. 35, 1200 (1902).

in flüssigem Schwefeldioxyd mit gelber Farbe auflösen und daß diese Lösungen den elektrischen Strom gut, ja sehr gut leiten, so wie man es von elektrolytisch dissoziierten Salzen erwarten muß. Daß hier wirklich eine normale elektrolytische Ionenspaltung vorliegt, konnten Schlenk und Hertzenstein durch die Elektrolyse von Triphenylbrommethan zeigen[1]. Dabei schied sich nämlich an der Kathode freies Triphenylmethyl in beträchtlicher Menge ab. Das gelöst gewesene Ion $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ war nach der Neutralisation seiner elektrischen Ladung in $(C_6H_5)_3C$ übergegangen.

An der salzartigen Natur der in Frage stehenden Triarylcarbinolsalze ist somit nicht zu zweifeln. Es gelang nun aber auch Baeyer und Villiger, die Kehrmann-Gombergsche Ansicht von der chinoiden Struktur zu widerlegen. Formuliert man nämlich die Salzbildung beim Trianisylcarbinol mit z. B. Schwefelsäure nach Kehrmann-Gomberg, so kommt man zu der Konstitution:

$$(H_3COC_6H_4)_2C{=}\langle\!=\!=\!\rangle{<}^{OCH_3}_{O\,SO_3H},$$

bei der sich erfahrungsgemäß leicht im Sinne des Striches Methylschwefelsäure hätte abspalten müssen. Das ist aber nicht der Fall. Weiter sprach eine Beobachtung, die Baeyer und Villiger beim Studium der Methoxytriarylcarbinole machten, gegen die Kehrmann-Gombergsche Formel.

Als sie sukzessive ein, zwei und drei Methoxyle in das Molekül des Triphenylcarbinols einführten, fanden sie, daß die Basizität nicht additiv, sondern nach einem Potenzengesetz gesteigert wird. Setzt man die Stärke der Basizität des Triphenylcarbinols gleich 1 und die gesteigerte des Monomethoxy- (z. B. Anisyl-) Triphenylcarbinols gleich $1 + n$, so ist die des Phenyldi-anisylcarbinols annähernd $(1 + n)^2$, die des Trianisylcarbinols rund $(1 + n)^3$. Man kann daraus schließen, daß die drei Arylgruppen gleichartige Funktionen besitzen. Wäre aber eine der drei Phenylgruppen im chinoiden Zustand, so hätten sich nur zwei gleichartig verhalten können; die dritte hätte ein abnormes Verhalten zeigen müssen.

Als stärkste Stütze der Kehrmannschen Formel blieb noch die merkwürdige oben mitgeteilte Änderung im Verhalten eines Bromatoms im p-Tribromtriphenylmethylchlorid, wenn dies in

[1]) Ber. 47, 1678 (1914).

flüssigem Schwefeldioxyd gelöst war und nach dem Verdunsten wieder abgeschieden wurde. Es hatte dann ein Bromatom die Reaktionsfähigkeit erhalten, die vorher das Chlor besaß. Gomberg erklärte das durch die Annahme folgenden Gleichgewichtes im Sinne der Kehrmann-Gombergschen Theorie:

$$(BrC_6H_4)_2C{<}^{Cl}_{C_6H_4Br} \rightleftarrows Br(C_6H_4)_2C{=}\langle\!=\!=\!\rangle{<}^{Br}_{Cl}$$

$$\rightleftarrows (BrC_6H_4)_2C{<}^{Br}_{C_6H_4Cl}.$$

Mit Recht weisen aber Schlenk und Marcus darauf hin, daß diese Reaktion nur eine erhebliche Auflockerung eines Bromatoms in p-Tribromtriphenylmethylchlorid beweise. Diese brauche nicht notwendig durch eine chinoide Struktur des Moleküls bedingt zu sein, da man bei benzoiden Verbindungen ähnliche Umlagerungen beobachtet habe. Hantzsch hat z. B. gefunden[1], daß Tribrombenzoldiazoniumchlorid sich schon sehr rasch in kalter alkoholischer Lösung, ja sogar schon in festem Zustande, in Dibrommonochlorbenzoldiazoniumbromid im Sinne der Gleichung:

$$Br\langle\rangle^{Br}_{Br}\!-\!N_2Cl \longrightarrow Cl\langle\rangle^{Br}_{Br}\!-\!N_2Br$$

umlagert, ohne daß dabei Farbänderungen stattfinden.

Dafür, daß auch in der Triarylmethanreihe Farberscheinungen ohne chinoide Umlagerungen möglich sind, schienen Versuche von A. Tschitschibabin und Gawrilow[2]) einerseits und W. Schlenk und R. Ochs[3]) andererseits zu sprechen. Es gelang diesen Forschern, das Tri-α-thienylcarbinol:

```
HC——CH    OH  HC——CH
‖    ‖     |   ‖    ‖
HC   C————C————C    CH
  \S/   H  |    \S/
        C=C
        |  >S
        C=C
        H H
```

darzustellen. Auch diese Verbindung löst sich in Säuren mit orangebrauner Farbe auf, und das von Schlenk und Ochs dargestellte Trithienylperchlorat hatte in Farbe und Leitfähigkeit

---

[1]) Ber. 30, 2334 (1897). — [2]) Journ. russ. phys.-chem. Ges. 46, 1614 (1914) bzw. Chem. Zentralbl. 1915, II, S. 78. — [3]) Ber. 48, 676 (1915).

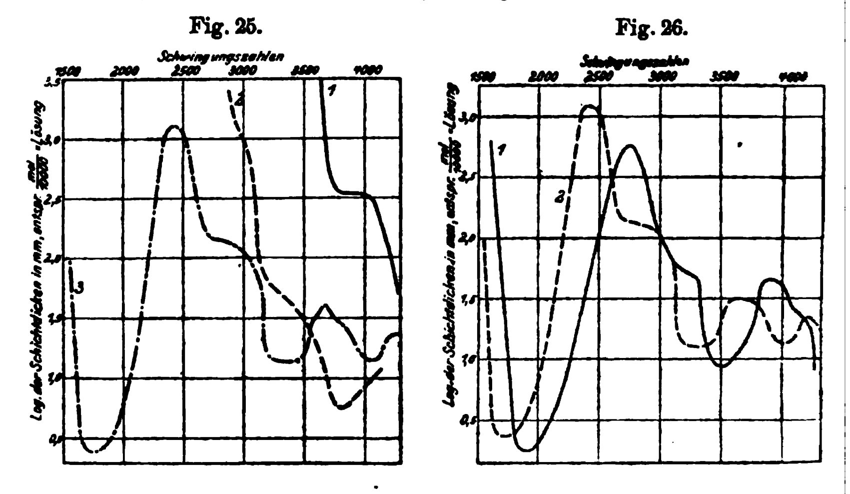
seiner Lösung eine überraschende Ähnlichkeit mit dem Triphenylmethylperchlorat. Nach den bisherigen Ansichten schien beim Tri-α-thienylcarbinol eine chinoide Umlagerung nicht möglich. Nachdem aber P. Pfeiffer und Th. Böttler[1]) die chinoide Natur des Maleinsäureanhydrids und seiner Verwandten erwiesen hatten, ließ sich auch für Tri-α-thienylcarbinol die chinoide Formel:

$$(C_4H_3S)_2C:C\begin{matrix} \diagup CH{=}CH \diagdown \\ \diagdown \; S \; \diagup \end{matrix}C\begin{matrix} \diagup H \\ \diagdown (ClO_4) \end{matrix}$$

zwanglos konstruieren.

Im vorigen Jahre hat nun Hantzsch[2]) auf Grund optischer Studien gezeigt, daß es keineswegs nötig ist, die chinoiden Formeln

Fig. 25. Fig. 26.



der Triphenylmethanfarbstoffe ganz aufzugeben, sondern daß man sie nur in konjugiert-chinoide umzugestalten braucht, um ihrem optischen Verhalten Rechnung zu tragen.

Zunächst wollen wir die von Hantzsch aufgenommenen Absorptionskurven der folgenden drei Verbindungen betrachten[3]) (siehe Fig. 25).

Wir sehen hier bei der (ausgezogenen) Kurve 1 des Triphenylcarbinols und der (gestrichelten) Kurve 2 des Hexamethyltriaminotriphenylcarbinols, wie sich die Absorption zwar verstärkt, aber bei diesen Farbbasen immer noch recht einfach bleibt. Erst durch den Übergang in das (chinoid zu denkende) Salz des

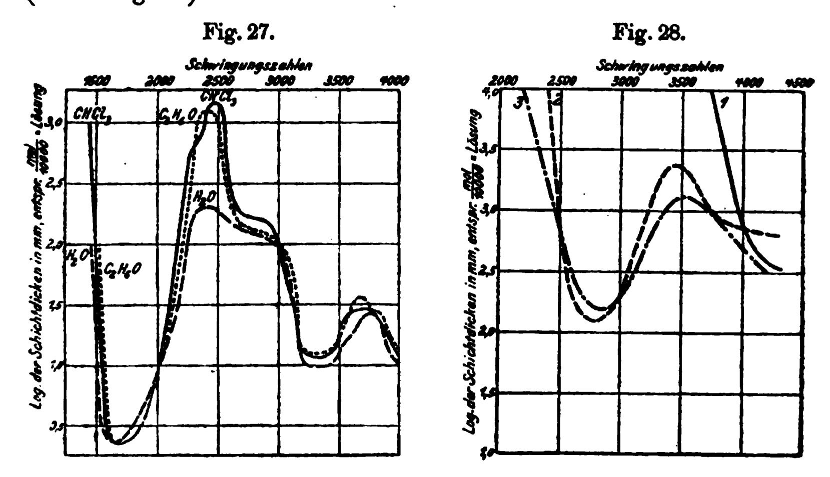
---

[1]) Ber. 51, 1828 (1918). — [2]) Ber. 52, 509 (1919). — [3]) Viele andere siehe l. c.

Hexamethyltriaminotriphenylcarbinols, den Farbstoff Kristallviolett, wird die Absorption stark verändert und ein ins Sichtbare reichendes Absorptionsband entsteht. Man findet es bei allen einfachen Anilin- und Aminoazofarbstoffen, und es ist merkwürdig, wie zwei dem Auge so verschieden erscheinende Farbstoffe wie Kristallviolett und Fuchsin keine sehr verschiedenen Absorptionskurven haben (siehe Fig. 26).

Wie wenig indifferente Lösungsmittel die Absorption des gleichen Farbstoffs verändern, zeigen die Absorptionskurven von Lösungen des Kristallvioletts in Chloroform, Alkohol und Wasser (siehe Fig. 27).

Fig. 27. Fig. 28.



Daß die Absorptionskurve bei der wässerigen Lösung verflacht ist, hat wohl seine Ursache darin, daß zwischen den chinoiden Farbstoffkationen und dem Lösungsmittel lockere Additionsverbindungen gebildet werden.

Als nun Hantzsch die Absorption der chinoiden Farbstoffe aus Mono-, Di- und Triphenylmethan verglich, fand er eine merkwürdige Gesetzmäßigkeit. Schon Baeyer hatte festgestellt, daß chinoide Monaminsalze zwar stark farbig, aber noch keine Farbstoffe sind. Erst nach der Einführung einer zweiten Aminogruppe ist bei den Salzen ausgesprochener Farbstoffcharakter vorhanden. Wenn nun noch eine dritte Aminogruppe im Molekül vorhanden ist, so bleibt natürlich der Farbstoffcharakter erhalten, aber die Aminogruppe wirkt keineswegs bathochrom, wie man es von ihr

als auxochromer Gruppe hätte erwarten müssen, sondern — regelwidrig — sogar schwach hypsochrom. Ähnliches haben Hantzsch und F. Hein bei den Alkalisalzen der Nitromethane und Nitrotriphenylmethane beobachtet. Mononitromethan bildet farblose Salze, die noch keine selektive Absorption im zugänglichen Gebiet des Ultravioletts zeigen. Dinitromethan bildet dagegen schon gelbe Salze, die ein tiefes Absorptionsband haben. Eine dritte Nitrogruppe im Trinitromethan bringt bei der Salzbildung keine auch nur annähernd ähnlich starke Änderung hervor, wie das aus den Absorptionskurven zu ersehen ist.

Erst die zweite Nitrogruppe erzeugt also im Verein mit der ersten die chromophore Gruppe. Man muß somit annehmen, daß sich beide Nitrogruppen an der Salzbildung beteiligen, während die dritte nur untergeordneten weiteren Einfluß hat. Die chromophore Gruppe wird also durch Konjunktion von zwei, aber nur von zwei Amido- oder Nitrogruppen gebildet. Um das bildlich zum Ausdruck zu bringen, gibt Hantzsch sogenannte „Konjunktionsformeln“ für die Farbstoffsalze:

$$HC{\begin{matrix} \nearrow NO_2 \searrow \\ \searrow NO_2 \nearrow \end{matrix}}Me \quad \text{und} \quad O_2N.C{\begin{matrix} \nearrow NO_2 \searrow \\ \searrow NO_2 \nearrow \end{matrix}}Me$$

$$H_5C_6.C{\begin{matrix} \nearrow C_6H_4:NO_2 \searrow \\ \searrow C_6H_4.NO_2 \nearrow \end{matrix}}Me \quad \text{und} \quad O_2NC_6H_4.C{\begin{matrix} \nearrow C_6H_4:NO_2 \searrow \\ \searrow C_6H_4.NO_2 \nearrow \end{matrix}}Me$$

$$H_5C_6.C{\begin{matrix} \nearrow C_6H_4:NR_2 \searrow \\ \searrow C_6H_4.NR_2 \nearrow \end{matrix}}X \quad \text{und} \quad R_2N.H_4C_6.C{\begin{matrix} \nearrow C_6H_4:NR_2 \searrow \\ \searrow C_6H_4.NR_2 \nearrow \end{matrix}}X.$$

Bei diesen Formeln wird vorausgesetzt, daß die anscheinende Verschiedenheit der beiden konjugierten Aminogruppen oder der chinoiden und nicht chinoiden Hälfte des konjugierten Komplexes wegen der sonstigen Identität beider im Verhalten nicht zum Ausdruck kommt. Auch wird keine prinzipielle Verschiedenheit zwischen den dritten Amino- bzw. Nitrogruppen angenommen, sondern zum Ausdruck gebracht, daß von den drei nur zwei gleichzeitig an der Bindung des Metall- bzw. Säureions X teilnehmen.

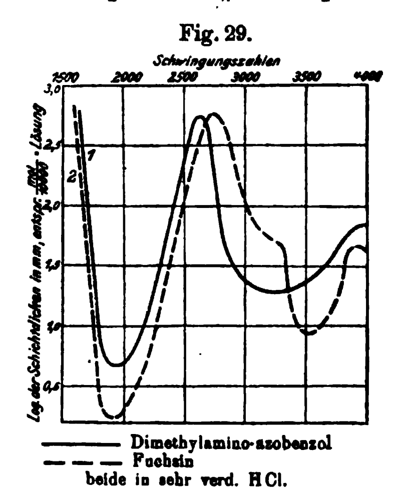
Nun zeigte es sich aber auch, daß sich die Absorptionskurven des einfachsten Aminoazobenzols und des einfachsten Fuchsinfarbstoffs außerordentlich ähnlich sind, wie aus der Fig. 28 hervorgeht.

Wenn man aber bedenkt, daß beide Farbstoffe den chromophoren Komplex $=\langle\overline{}\rangle=NR_2Cl$ enthalten, so ist das nicht mehr so überraschend. Darum nimmt Hantzsch an, daß die Salze der Aminoazoverbindungen ebenso wie die Triphenylmethanfarbstoffe nicht einfach chinoide, sondern konjugiert chinoide Komplexsalze sind. Ihr Säureion ist nicht allein an die chinoide Aminogruppe, sondern gleichzeitig auch an den zweiten Ammoniakrest gebunden, wie das die folgenden Formeln ausdrücken:

$$N\begin{cases} C_6H_4:NR_2 \\ N(C_6H_5)H \end{cases}X \quad \text{bzw. allgemein} \quad N\begin{cases} C_6H_4:NR_2 \\ N(Ar).R \end{cases}X.$$

Damit ist die Lichtabsorption der drei Farbstoffgruppen auf gemeinsame Ursachen zurückgeführt, die sich chemisch aus zwei Komponenten zusammensetzen, nämlich: 1. aus einem chinoiden und damit stark farbigen Ammoniumkomplex als „Chromophor" und 2. aus einer an sich nicht farbigen Amino- oder substituierten Aminogruppe, die durch Konjunktion mit der chinoiden Gruppe zu einem starken Auxochrom wird.

Fig. 29.



Woher kommt es nun, daß Säuren die obigen Farbstoffe so wesentlich verändern? Sie zerstören die Konjunktion, indem sie mit der auxochrom wirkenden Aminogruppe Salze bilden. Dadurch werden einfach chinoide Salze gebildet und damit ist der Farbstoffcharakter verloren.

Wir haben schon darauf hingewiesen, daß bei der Einführung eines dritten Auxochroms (NH_2) in Triphenylcarbinolderivate eine regelwidrige Farberhöhung stattfindet. H. Kauffmann sucht diese durch eine Modifikation seiner Theorie zu erklären [1]. Er untersucht die Halochromieerscheinungen nach zwei Richtungen hin unabhängig voneinander: Einmal nach der Ursache der Salznatur und dann in bezug auf den Ursprung

[1] Ber. 52, 1422 (1919).

der Farbe. Den Salzcharakter haben Baeyer und Villiger durch die Beständigkeit gegen Hydrolyse messend verfolgt und gesetzmäßig festgelegt [1]. Anders ist es bei den Regeln, denen die Farbe folgt. Hier ändert sich die Farbvertiefung in einigen Fällen proportional mit der Basizität, in anderen ist das Gegenteil der Fall. Kauffmann fand nun beim Studium der Halochromie der Triphenylcarbinole, daß Salznatur und Farbe nebeneinander und ohne Zusammenhang miteinander nach eigenen Gesetzen geregelt werden.

Wendet man Kauffmanns Gesetz von der Dezentralisation chemischer Funktionen (s. S. 382) auf die farbigen Salze des Triphenylcarbinols (also die Triphenylmethanfarbstoffe) an, so ist bei den Kationen derselben nicht ein Atom allein, sondern es sind mehrere Atome gleichzeitig unmittelbar und aktiv am Kationzustand beteiligt. Eine Kationvalenz kann auch manchmal ihren Sitz auf einem einzigen Atom haben, häufiger setzen sie „kationische Valenzteile“ an verschiedenen Orten des Moleküls zusammen. Da Kationen positive Ladungen haben, so stoßen sie sich ab. Daraus leitet Kauffmann ein erstes Prinzip kationischer Valenzteile ab: Kationische Valenzteile sättigen einander nicht ab. Wenn aber manche Kationen sich verbinden, so kann die Bindung zwischen ihnen nicht durch Kationvalenzen erfolgt sein.

Nach Kauffmanns „Prinzip der verschiebbaren Zustände“ (s. S. 376 f.) ist der Zustand der Moleküle leicht verschiebbar, und diese Verschiebung muß bei Kationen in einer Zu- und Abnahme der einzelnen kationischen Valenzteile zum Ausdruck kommen. Die Zunahme an einer Stelle wird durch Abnahme an einer anderen ausgeglichen, d. h. die kationischen Valenzteile konkurrieren miteinander. Nun können in Molekülen, die selbst keine Kationen sind, dennoch kationische Valenzteile vorhanden sein. Das folgt daraus, daß es betainartige innere Salze gibt, in denen kationische Valenzteile im Innern des Moleküls ausgeglichen werden. Solche Valenzteile sind elektrolytisch nicht nachweisbar, wohl aber durch Zustandsverschiebungen. Aus diesen Betrachtungen folgert Kauffmann sein zweites Prinzip kationischer Valenzteile: Valenzteile, die mit kationischen im Wettbewerb stehen, sind selbst kationisch.

---

[1]) Ber. 30, 3019 (1902).

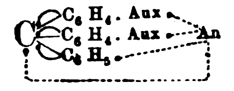
Nun sind die Auxochrome Atomgruppen, welche kationische Valenzteile zur Verfügung stellen. Denn nach **Kauffmann** wirkt eine Auxochrom-, z. B. eine Aminogruppe dadurch, daß die Ammoniumvalenz des Stickstoffs nicht zur Bindung an den Benzolkern gebraucht wird, und daß darum Teile zu anderweitigen Valenzausgleichen zur Verfügung stehen. Da diese verfügbaren Teile der Ammoniumvalenz angehören, sind sie kationisch.

Kauffmann kennzeichnet nun kationische Valenzteile durch verdickte Punkte an dem Elementsymbol. Die anderen Valenzzersplitterungen sind durch bogenartige bzw. punktierte Bindungen angedeutet. Für das Kristallviolett und die Farbsalze des Tetramethyldiaminobenzhydrols ergeben sich dann folgende Zustandsformeln:

$$C\begin{cases} C_6H_4 \cdot Aux \\ C_6H_4 \cdot Aux \\ C_6H_4 \cdot Aux \end{cases} An \qquad C\begin{cases} C_6H_4 \cdot Aux \\ C_6H_4 \cdot Aux \\ H \end{cases} An$$

Wir sehen hier, daß die vierte Valenz des **Zentralkohlenstoffatoms** — weil sie gegen das Anion und gegen die Benzolringe wirkt — völlig kationisch zersplittert ist. Valenzzersplitterung galt nun allgemein als Ursache der Farbe, und wir sehen aus obigen beiden Formeln, daß sie bei der ersten Substanz größer ist als bei der zweiten. Wenn nun die Farbe der ersten (violett) trotzdem nicht tiefer ist als die der zweiten (blau), so kann die Farbvertiefung nicht von der Valenzzersplitterung des Zentralkohlenstoffs kommen. Er kann nicht der Sitz der Farbe sein, und so gelangt **Kauffmann zum dritten Prinzip kationischer Valenzteile: Kationische Valenzzersplitterung ruft keine Farbe hervor.**

Das Malachitgrün hat nach **Kauffmann** die Zustandsformel:



Bei ihm ist an Stelle eines Auxochroms ein Ringkohlenstoffatom Ort der gegen das Anion wirkenden kationischen Valenzteile. Findet sich nun im dritten Ring in p-Stellung auch ein Auxochrom, so erhöhen sich die Kationeigenschaften des Kations und damit wächst die Valenzzersplitterung des Zentralkohlenstoffs. Dadurch steigt, wie wir sahen, der basische Charakter, aber die Farbe braucht sich nicht zu vertiefen. Sie kann sich, wie wir

oben sahen, auch aufhellen und tut das bei den von Hantzsch untersuchten Beispielen auch dann, wenn statt $N(CH_3)_2$ OCH_3 in den Molekülen vorhanden ist.

Wie Kauffmann schon früher für die Nitrokörper abgeleitet hat, ist der Sitz der Farbe das den Chromophor tragende Ringatom, und das gleiche nimmt er für die Triphenylcarbinolsalze an: Sie haben drei Farbzentren, nämlich in jedem Ring dasjenige Kohlenstoffatom, welches den Zentralkohlenstoff verkettet.

Die Erscheinung der Halochromie erwies sich als überaus verbreitet, und ihr Studium, besonders durch P. Pfeiffer und seine Schüler, hat auf Grund einer neuen Theorie der Halochromie die Möglichkeit ergeben, mehrere Gruppen von Farbenerscheinungen in Zusammenhang zu bringen, die bisher eines Zusammenhanges entbehrten. Sehen wir, wie man dazu kam.

Als eine halochrome Verbindung erschien auch Dibenzalaceton:

$$C_6H_5 . CH{=}CH{-}CO{-}CH{=}CH . C_6H_5.$$

An sich ist es gelblich gefärbt. In konzentrierten Säuren löst es sich aber intensiv farbig auf, in konzentrierter Schwefelsäure z. B. mit tief orangeroter Farbe, mit konzentrierter Salzsäure färbt es sich dunkelzinnoberrot. Auf Zusatz von Wasser verschwindet die Farbe und Dibenzalaceton scheidet sich wieder ab. Die farbigen Verbindungen des Dibenzalacetons mit konzentrierten Säuren erwiesen sich als Additionsprodukte von Säure an die Verbindung: Das mit Salzsäure ist rot, das mit Jodwasserstoffsäure schwarz. Vorländer und Mumme zeigten, daß die rote Verbindung auf 1 Mol. Dibenzalaceton 2 Mol. Salzsäure enthält, und Hoogewerff und van Dorp fanden, daß diese und ähnliche Ketone auch mehr als 2 Mol. Salzsäure aufnehmen können. H. Stobbe, der daraufhin genaue Untersuchungen über diese Frage angestellt hat, zeigte, daß die farbigen Additionsprodukte von Dibenzalaceton und Salzsäure die Formel: Keton + xHCl haben, wobei x mit steigender Temperatur kleiner wird. „Je nach den Substituenten wechselt die Farbe von Rot bis Blauviolett“, was aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Ein Additionsprodukt mit 1 Mol. Säure war farblos, doch zeigte es sich bald, daß die Verhältnisse komplizierter liegen. Je nach den Bedingungen der Einwirkung kann man nämlich

$Ar.CH{=}CH\text{-}CO\text{-}CH{=}CH.Ar'$.

Ar	Ar'	Mole HCl bei 15°	Mole HCl bei −75°	Körperfarbe des Salzes bei 15°
C_6H_5	C_6H_5	2	4	ziegelrot
$CH_3OC_6H_4$ (1—4)	$CH_3OC_6H_4$ (1—4)	2	5	violettschwarz
$C_2H_5OC_6H_4$ (1—2)	$C_2H_5OC_6H_4$ (1—2)	2	4	violett
C_6H_5	$CH_3OC_6H_4$	1,5	4	rotviolett
$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}$	$C_6H_5\text{-}CH{=}CH\text{-}$	2	4	violettschwarz

auch farbige Additionsprodukte von 1 Mol. Dibenzalaceton und 1 Mol. Salzsäure und farblose aus 1 Mol. Dibenzalaceton und 2 Mol. Salzsäure erhalten. Dibenzalaceton bildet also zwei Reihen von Salzen, farblose und farbige. Dabei hat es sich gezeigt, daß die farbigen niemals aus den farblosen erhalten werden können. Wie ist diese Salzbildung zu erklären?

Additionen von Halogenwasserstoff an die doppelten Bindungen können die erhöhte Farbigkeit nicht bedingen, weil dadurch weniger Chromophore und konjugierte doppelte Bindungen entstehen. v. Baeyer und Villiger[1]) zogen deshalb zuerst folgende Formel:

$$\begin{matrix} H \\ Cl \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4\!=\!CH\text{-}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5$$

in Betracht, also eine chinonartige Formulierung. Aber die Verbindung:

$$\begin{matrix} CH_3O \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C_6H_4\!=\!CH\text{-}CH{=}\overset{OH}{\overset{|}{C}}\text{-}CH{=}CH\text{-}C_6H_5$$

spaltete nicht, wie man erwarten mußte, leicht Methylalkohol ab. Als Chinol[2]) hätte sie zudem farblos sein müssen. So kam man zu dem Resultat, daß bei den farbigen Additionsprodukten von Säuren an Dibenzalaceton die Säure mit der Ketongruppe des Dibenzalacetons reagieren muß. Das ist in zweierlei Weise möglich. Einmal kann sie sich einfach an die Doppelbindung von Kohlenstoff und Sauerstoff addieren:

$$C_6H_5.CH{=}CH\text{-}\overset{Cl\quad OH}{\overset{\diagdown\diagup}{C}}\text{-}CH{=}CH.C_6H_5 \quad \ldots\ldots\ldots \quad (I)$$

[1]) Ber. 35, 1191 (1902). — [2]) Siehe Vorländer u. Mumme, Ber. 36, 1482 (1903).

oder der Sauerstoff der Carbonylgruppe kann vierwertig werden und ein Salz der Formel:

$$\begin{array}{c} H\diagdown\diagup Cl \\ O \\ \| \\ C_6H_5.CH{=}CH{-}C{-}CH{=}CH.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{(II)}$$

geben, oder aber sie kann sich koordinativ (im Sinne der Wernerschen Theorie) an das Carbonylsauerstoffatom anlagern, wie das folgende Formel:

$$\begin{array}{c} HCl \\ \vdots \\ O \\ \| \\ C_6H_5.CH{=}CH{-}C{-}CH{=}CH.C_6H_5 \end{array} \qquad \text{(III)}$$

ausdrückt.

Nun gelang es Straus und Caspari[1]), die Verbindung der Formel I herzustellen. Es zeigte sich, daß sie völlig farblos ist und mit Alkali nicht leicht Salzsäure abspaltet. Danach bleiben für die farbigen Salze nur die Formeln II und III. Zwischen ihnen hat Pfeiffer entscheiden können.

Da die Halochromieerscheinungen meist an Carbonylverbindungen beobachtet wurden, so studierte Pfeiffer alle Verbindungsgruppen mit Carbonyl, Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureester und Säureamide auf diese Eigenschaft. Er fand, daß sie mit Zinntetrachlorid und Zinntetrabromid Additionsprodukte geben, die meist gut kristallisiert und teils farblos, teils farbig sind. In Gemeinschaft mit seinen Schülern stellte er nun bei einer großen Anzahl solcher Additionsprodukte fest, daß sie alle, ob farblos oder in allen Nuancen von schwach bis tief gefärbt, stets die Zusammensetzung haben:

$$SnX_4.2\,RCOA,$$

wobei R = Phenyl, Oxyphenyl, Methoxyphenyl, Cinnamenyl und Furyl war, dagegen A = H, CH_3, OH, OC_2H_5, NH_2 ist.

Im Sinne A. Werners[2]) gehören diese Verbindungen nach ihrem chemischen Verhalten zu den Anlagerungsverbindungen, wobei Carbonyl sich koordinativ einwertig gegen Zinn verhält, das die Koordinationszahl 6 besitzt. Die Zinndoppelsalze haben deshalb die Formel:

$$X_4Sn\begin{array}{l} \cdots OC{<}^{R}_{A} \\ \cdots OC{<}^{R}_{A} \end{array}$$

---

[1]) Ber. 40, 2689 (1907). — [2]) Siehe S. 83 ff.

Sie sind nun in allen Eigenschaften den oben erwähnten Säureadditionsprodukten analog, bei denen noch zu entscheiden war, welche der Formeln:

```
 H   X            HX
  \ /             :
   O              O
   ‖              ‖
x—C—y    oder  x—C—y
   I              II
```

ihnen zukommt. Wären sie nach Formel I Oxoniumverbindungen, so könnte man den Zusammenhang zwischen Säure- und Metallsalzverbindung, der in den Eigenschaften deutlich hervortritt, nicht einsehen. Darum bleibt für die Säureadditionsprodukte der Carbonylverbindungen nur die Konstitutionsformel II übrig.

Wie ist nun die Farbigkeit der Säure- und Metallsalzadditionsprodukte an Körpern mit Carbonylgruppen (Aldehyde, Ketone, Säuren, Ester und Amide), kurz die Erscheinung der Halochromie, zu erklären? P. Pfeiffer[1]) führt sie auf Veränderungen in den Affinitätsverhältnissen zurück, die stattfinden, wenn die Addenten miteinander reagieren. Tritt z. B. $SnCl_4$ an einen Körper mit Carbonylgruppe heran, so findet es zunächst die geringe Affinität (Residualaffinität) der am Carbonylsauerstoff vorhandenen Partialvalenz vor. Diese wird abgesättigt, aber auch darüber hinaus Affinität vom Sauerstoffatom beansprucht, da starke Wärmetönungen bei der Bildung solcher Additionsreaktionen auftreten. Indem nun dem Sauerstoff so einseitig Affinitätskraft entzogen wird, durch die es am Carbonylkohlenstoff gebunden war, muß an diesem schon ungesättigten Kohlenstoffatom noch mehr Affinität frei werden. Dadurch nähert es sich mehr oder weniger einem Zustande, wie er etwa dem Zentralatom des Triphenylmethyls zukommt. Das dreiwertige Kohlenstoffatom besitzt aber, wie wir sahen, chromophore Natur, die je nach der Substitution des Moleküls, in dem es sich befindet, mehr oder weniger tiefe Farbe verursachen kann. Symbolisch drückte Pfeiffer das anfangs folgendermaßen aus:

```
R                R                          R
  >C=O   —→        >C=O  MeXn    —→           >C—O—MeXn.
R' : :           R'  :                      R' |
```

[1]) Liebigs Ann. **370**, 99 (1910); **376**, 285 (1910); **383**, 92 (1911); **404**, 1 (1914); **412**, 253 (1916); vgl. auch F. Straus u. H. Blankenhorn, ebenda **415**, 232 (1918).

Da es sich hier aber mehr um Zwischenstufen zwischen =C=O und =C–O– handelt, die wir noch nicht symbolisch ausdrücken können, so formuliert Pfeiffer neuerdings[1]) diese Affinitätsänderungen unter Beibehaltung der Doppelstriche und Punkte folgendermaßen:

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C=O \xrightarrow{+MeX_n} \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>\overset{}{\underset{\downarrow}{C}}=O \cdots MeX_n$$

und analog

$$\begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>C=O \xrightarrow{+HX} \begin{matrix}R \\ R'\end{matrix}\!\!>\underset{\downarrow}{C}=O \cdots HX.$$

Dabei soll der Pfeil die Summe der am Carbonylkohlenstoffatom schon vorhanden gewesenen und bei der Reaktion noch dazu gekommenen Affinität, also die an ihm befindliche freie Gesamtaffinität darstellen. Genau so wie C=O verhalten sich C=N, C=C, N=O usw., kurz alle chromophoren Gruppen, und Pfeiffer führt die Halochromieerscheinungen auf die Entstehung solcher mehr oder weniger ungesättigter Einzelatome zurück. Im Sinne der modernen Elektronentheorie kann man dabei annehmen, daß das mehr oder weniger starke Ungesättigtsein, z. B. eines Carbonylkohlenstoffatoms mit einer entsprechenden Lockerung eines Valenzelektrons verknüpft ist. Spektralanalytisch würde das einer Verschiebung der Absorption nach dem Rot hin, also in den sichtbaren Teil des Spektrums entsprechen[2]).

Wir haben schon erwähnt, daß die Zinnchloriddoppelsalze der Ketone teils farblos, teils farbig sind und daß bei den farbigen eine ganz gesetzmäßige Steigerung der Farbigkeit von farblos über gelb, orangerot, bordeauxrot zu schwarz stattfinden kann, wie das bei den folgenden Verbindungen der Fall ist.

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5 \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=O\cdots\right)_2 SnCl_4; \quad \left(\begin{matrix}C_6H_5.CH=CH \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=O\cdots\right)_2 SnCl_4;$$

farblos — gelb

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5.CH=CH \\ C_6H_5.CH=CH\end{matrix}\!\!>C=O\cdots\right)_2 SnCl_4; \quad \left(\begin{matrix}C_6H_5.CH=CH.CH=CH \\ C_6H_5\end{matrix}\!\!>C=O\cdots\right)_2 SnCl_4;$$

orangerot — orangerot

$$\left(\begin{matrix}C_6H_5.CH=CH.CH=CH \\ C_6H_5.CH=CH.CH=CH\end{matrix}\!\!>C=O\cdots\right)_2 SnCl_4.$$

schwarz

---

[1]) Liebigs Ann. 383, 93 (1911). — [2]) Denkt man sich, daß die freien Affinitäten der Einzelatome in den Metallsalz- und Säureadditionsverbindungen

Auch diese Zunahme der Farbigkeit läßt sich mit der Pfeifferschen Theorie leicht erklären. Man sieht aus den Formeln, wie die Tiefe der Farbe mit der Zahl der Äthylengruppen im Molekül zunimmt. Durch diese Äthylengruppen wird aber der ungesättigte Charakter des Carbonylkohlenstoffatoms ebenfalls verstärkt und damit die Farbe vertieft, und zwar desto mehr, je mehr Äthylengruppen in günstiger Stellung vorhanden sind. Das Carbonylkohlenstoffatom erfährt also hier von zwei Seiten her eine Verstärkung seines ungesättigten Charakters.

Drückt man Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureester und Säureamide durch die allgemeine Formel RCOX aus, wobei X = H, CH_3, OH, OC_nH_{2n+1}, NH_2 und andere bedeuten kann, so war es von Interesse, an den $SnCl_4$-Doppelsalzen zu prüfen, wie sich bei gleichbleibendem Rest R.CO und wechselndem X die Halochromieerscheinungen ändern: Man fand, daß sich Aldehyde und Ketone einerseits und Säuren, Ester und Amide andererseits in ihren Halochromieeigenschaften wesentlich voneinander unterscheiden. Die Verbindungen mit X = H oder CH_3 geben viel stärkere Farbenerscheinungen als die mit X = OH, OR oder NH_2, und zwar nach Pfeiffers Ansicht aus folgendem Grunde: Wenn das Auftreten von Farbe bei den Additionsprodukten verursacht wird von der Vermehrung des ungesättigten Charakters des Carbonylkohlenstoffatoms, so ist es klar, daß hierbei die chemische Natur der Radikale R und X von Einfluß ist. Tritt bei der Bildung von Additionsprodukten freie Affinität am Carbonylkohlenstoffatom auf, so kann es vorkommen, daß die Radikale R und X einen Teil dieser freien Affinitätsbeträge für sich in Anspruch nehmen. Das wird besonders der Fall sein bei ungesättigten Atomgruppen wie OH, OR, NH_2, NR_2 und anderen, wobei sekundäre Absättigungen vom Carbonylkohlenstoffatom nach den O- oder N-Atomen stattfinden können etwa im Sinne der Formeln:

$$\overset{\text{OH}}{\text{R-C=O}} \cdots \text{MeX}_n, \qquad \overset{\text{OR}}{\text{R-C=O}} \cdots \text{MeX}_n \quad \text{und} \quad \overset{\text{NH}_2}{\text{R-C=O}} \cdots \text{MeX}_n.$$

---

durch Moleküle wie Wasser, Alkohol, Benzol und andere abgesättigt werden können, so erhält man durch diese Theorie auch Anschluß an das Gebiet der Katalyse durch Metallsalze und Säuren.

Solche Verbindungen können darum kein so ungesättigtes Carbonylkohlenstoffatom haben wie die analogen Verbindungen der Aldehyde und Ketone:

$$\begin{array}{c} H \\ | \\ R\text{-}C{=}O\cdots MeX_n \\ \downarrow \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} CH_3 \\ | \\ R\text{-}C{=}O\cdots MeX_n, \\ \downarrow \end{array}$$

bei denen eine Valenzabsättigung nach H bzw. CH_3 nicht stattfinden kann.

Aus diesen Gründen können Säuren, Ester und Amide farblos sein, während die analogen Aldehyde und Ketone farbig sind.

Es kann nun aber auch vorkommen, daß farbige Metallhalogenadditionsprodukte der Formel:

$$\begin{array}{l} R \\ \quad \rangle C{=}O\cdots MeX_n \\ R' \;\; \downarrow \end{array}$$

vermöge der freien Affinität am Carbonylkohlenstoffatom mit Molekülen anderer Körper wie Wasser, Alkohol usw. sich zu ternären Molekülen der Formel:

$$\begin{array}{l} R \\ \quad \rangle C{=}O{-}MeX_n \\ R' \;\; \vdots \\ \quad\;\; OH_2 \end{array}$$

und anderer vereinigen können. Solche Verbindungen konnte Pfeiffer bereits darstellen[1]) und sie waren, wie man nach der Theorie erwarten mußte, hellerfarbig, weil gesättigter als ihr Ausgangsmaterial. Auf Grund der Annahme solcher ternärer Molekülverbindungen vermag Pfeiffer die katalytische Verseifung eines Esters durch Säureion folgendermaßen zu erklären. Zuerst addiert sich dabei ein Wasserstoffion $H^{\cdot}$ koordinativ an den Sauerstoff der Carbonylgruppe, deren Kohlenstoffatom dadurch ungesättigt wird und sich mit einem Wassermolekül zu einer ternären Verbindung vereinigen kann. Diese zersetzt sich aber sofort, indem sie Alkohol abspaltet und eine Wasserstoffionverbindung der Säure gibt, wie das folgende Formelfolge ausdrückt:

$$\begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ R\text{-}C{=}O \\ \vdots \;\; \vdots \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ R\text{-}C{=}O\cdots H^{\cdot} \\ \downarrow \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OC_2H_5 \\ | \\ R\text{-}C{=}O\cdots H^{\cdot} \\ \vdots \\ OH_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R\text{-}C{=}O\cdots H^{\cdot} \\ | \\ OH \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} R\text{-}C{=}O \\ | \\ OH \end{array}$$

---

[1]) Liebigs Ann. 383, 119 (1911).

Es braucht kaum noch erwähnt zu werden, daß die farbigen Verbindungen des Triphenylcarbinols mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Überchlorsäure und andere, ferner die Metallhalogeniddoppelsalze des Triphenylchlormethans im Sinne von Pfeiffers Theorie zu deuten sind. Ihre Farbe beruht also danach nicht auf einer Salzbildung, sondern auf der unvollständigen Absättigung der Affinität des zentralen Kohlenstoffatoms durch die locker gebundenen Säure- usw. Reste.

Die Pfeiffersche Halochromietheorie ist aber noch viel ausgedehnterer Anwendung fähig, und neuerdings gelang es ihrem Autor, sie auf mehrere wichtige Gruppen farbiger organischer Verbindungen auszudehnen, von denen die Chinhydrone von besonderem Interesse sind.

Die Frage nach der Konstitution der Chinhydrone hat die Chemiker seit langer Zeit beschäftigt. Sie bilden sich bekanntlich beim Zusammenbringen von Phenolen oder Aminen mit Chinonen, wobei die Moleküle beider sich addieren. Das bekannteste Chinhydron ist das aus Chinon und Hydrochinon entstehende von der Formel $C_6H_4O_2 . C_6H_4(OH)_2$. Während Chinon hellgelb gefärbt, Hydrochinon aber farblos ist, zeigt das Additionsprodukt beider, das Chinhydron, dunkelgrüne Farbe. Ganz allgemein sind Chinhydrone erheblich intensiver farbig als ihre Komponenten. Ebenso charakteristisch ist es für diese Verbindungen, daß sie sehr leicht wieder in ihre Komponenten zerfallen. Diese beiden Hauptmerkmale der Chinhydrone, tiefe Farbigkeit und leichte Dissoziierbarkeit, ließen sich mit den bisherigen Theorien nicht befriedigend erklären. Anfangs glaubte man, daß sich bei ihrer Bildung das Phenol an die doppelte Bindung zwischen Chinonwasserstoff und Ringkohlenstoff bzw. an die Äthylenbindung des Chinons addiere, wie es folgende Formeln ausdrücken:

bzw.

Chinhydron nach Loring Jackson u. G. Oenslager [Ber. 28, 1614 (1895)]

Chinhydron nach Th. Posner [Liebigs Ann. 336, 85 (1904)].

Hierbei findet eine Absättigung zwischen Hauptvalenzen statt. Aber dadurch ließ sich vor allem die ausgeprägte Farbigkeit und auch die leichte Spaltbarkeit in die Komponenten nicht einsehen[1]. Darum kam man auf Grund der Arbeiten von Urban[2], Willstätter und Piccard[3], Kurt H. Meyer[4] und Schlenk[5] zu der Ansicht, daß die Vereinigung der beiden Komponenten bei der Chinhydronbildung durch Nebenvalenzen erfolgen müsse, daß sie also typische Molekülverbindungen sind. Den Ausgangspunkt einer neuen Entwickelung der Konstitutionsfrage der Chinhydrone bilden Arbeiten von R. Willstätter und seinen Schülern[6], besonders J. Piccard. Bei der Oxydation von Aminodimethylanilin und Tetramethylphenylendiamin hatte C. Wurster[7] 1879 in v. Baeyers Laboratorium zwei Farbstoffsalze entdeckt, von denen das eine rote die Formel $C_8H_{12}N_2Br$, das andere blaue die Formel $C_{10}H_{16}N_2Br$ besaß. Später fand A. Bernthsen[8], daß der rote Farbstoff eine ähnliche Additionsreaktion zeigt wie Chinon und erteilte ihm daher die chinonartige Formel:

$$C_6H_4\left\langle\begin{array}{l}N(CH_3)_2Cl\\ |\\ NH\end{array}\right.$$

die später R. Nietzki[9] $HN{=}C_6H_4{=}N(CH_3)_2Cl$ schrieb. Das Rot von Wurster galt also als Chinonimoniumsalz.

Nun war es Willstätter und seinen Schülern gelungen, die einfachsten Chinonimine darzustellen, und dabei zeigte es sich, daß diese Körper durchaus nicht die intensive Färbung besitzen, die man nach den theoretischen Annahmen erwarten müßte, sondern daß sie teils farblos, teils gelb gefärbt sind. $O{=}C_6H_4{=}NH$ und $HN{=}C_6H_4{=}NH$ sind farblos, $O{=}C_6H_4{=}N.CH_3$ ist in festem Zustande schwach gelblich, in Lösung hellgelb, $HN{=}C_6H_4{=}NCH_3$ und $CH_3.N{=}C_6H_4{=}N.CH_3$ sind in festem Zustande farblos, in

[1]) Auch die Ansicht von M. M. Richter, nach der die Chinhydrone eine Art von Oxoniumsalzen sind [Ber. 43, 3603 (1910)], ist durch Angelo Knorr [Ber. 44, 1503 (1911)] widerlegt worden. — [2]) Wiener Monatshefte 28, 299 (1907). — [3]) Ber. 41, 1458 (1908). — [4]) Ber. 43, 157 (1910). — [5]) Liebigs Ann. 368, 27 (1909). — [6]) Ber. 37, 1494, 3716, 4605 (1904); 38, 1232, 2244, 2348 (1905); 39, 3474, 3482, 3765 (1906); 40, 1406, 1432, 2665 (1907); 41, 1458 (1908). — [7]) Ber. 12, 1803, 1807, 2071 (1879); siehe auch 19, 3195, 3217 (1886). — [8]) Liebigs Ann. 230, 162 (1885); 251, 11, 49, 82 (1889). — [9]) Organische Farbstoffe, 5. Aufl. (1906), S. 199.

Lösung hellgelb usw. Als man diese Verbindungen mit den Wursterschen Farbstoffen, die ihnen nach obiger Formel so nahe stehen, verglich, zeigte sich ein großer Unterschied. Die Wursterschen Farbstoffe hatten eine so wesentlich andere Nuance und eine so auffallend viel größere Intensität, daß diese Verschiedenheit durch die oben gegebenen Formeln unmöglich zum Ausdruck kommen konnte. Die Wursterschen Farbstoffe müssen daher konstitutiv von den Chinoniminen verschieden sein. Das hatten bereits 1905 R. Willstätter und A. Pfannenstiehl[1]) betont. Nun fanden Willstätter und J. Piccard[2]) durch Analysen, daß der rote Farbstoff von Wurster kein vollkommenes Chinon sein kann, sondern halbchinoid sein muß. Als sie nämlich das ganz chinoide Derivat des Aminodimethylanilins herstellten, ergab es sich, daß es farblos ist. Durch partielle Reduktion ging dies ganz chinoide Derivat wieder in den roten Farbstoff über, und letzterer entstand auch durch Vereinigung des ganz chinoiden Derivates mit seiner Leukobase. Der rote Farbstoff von Wurster müßte also ein Zwischending zwischen Chinon- und Hydrochinon, d. i. ein Chinhydron sein. Mit dieser Entdeckung Willstätters und Piccards erhielt eine gelegentliche Äußerung F. Kehrmanns über farbige und farblose Dimine tiefere Bedeutung. Er hatte es für sehr wahrscheinlich gehalten, „daß viele der tief gefärbten Oxydationsprodukte chinoider Natur, welche aus einfachen Aminen durch Oxydationsmittel entstehen und durch Reduktion in dieselben zurückverwandelt werden können, chinhydronartige Substanzen sind".

Um den Hauptmerkmalen der Chinhydrone, nämlich Farbe und leichte Dissoziierbarkeit, Rechnung zu tragen, nahmen Willstätter und Piccard an, daß die Addition der Komponenten in den Chinhydronen durch gegenseitige Absättigung ihrer Partialvalenzen erfolgt. Damit ergäbe sich für Chinhydron die Formel:

O ··························· HO

O ··························· HO

[1]) Ber. 38, 2244 (1904). — [2]) Ber. 41, 1462 (1908).

und analog für das Rot von Wurster[1]) das Bild:

Nun sind die Salze von Wurster in der Zusammensetzung den Chinhydronen streng analog, aber im Verhalten zeigen sie eine wesentliche Differenz. Die Chinhydrone werden durch Lösungsmittel äußerst leicht zerlegt, die Salze von Wurster lösen sich in Wasser ohne merkliche Spaltung in die Komponenten, nur in saurer Lösung sind sie dissoziiert. „Diesen wichtigen Unterschied kann man sich durch einen Vergleich mit dem Benzol erklären, das nach der Formel von Kekulé ein Olefin, nach der Interpretation von Thiele ein gesättigtes stabiles Gebilde ist. Wenn bei den Chinhydronen ... die Formel ein einseitig chinoides starres Gebilde darstellt, so bedeutet sie ein leicht dissoziierbares Produkt, dem spezifische Lösungsfarbe fehlt. In den Wursterschen Salzen denken wir uns aber die Komponenten zu einem homogenen Gesamtmolekül verbunden. Für die der Zusammensetzung nach teilweisen chinoiden Verbindungen, die wir ihrer Eigenart nach als verteilt chinoid erklären, schlagen wir die Bezeichnung meri-chinoid vor (von μερικός, teilweise). Das Rot von Wurster ist demnach meri-Chinondimethyldiimoniumbromid zu nennen. Die ganz chinoiden Verbindungen, z. B. die schwach farbigen Immoniumsalze aus p-Phenylendiamin und Dimethyl-

[1]) Inzwischen ist es J. Piccard [Liebigs Ann. 381, 351 (1911)] gelungen, auch die einfachsten derartigen Farbstoffe, z. B.

darzustellen.

phenylendiamin, bezeichnen wir als holo-chinoid[1])." Bei den meri-chinoiden Verbindungen ist also der eine Kern chinoid, der andere benzoid.

Nun besteht eine weitgehende Ähnlichkeit zwischen dem Rot von Wurster und dem Fuchsin, sowohl in der Farbe der wässerigen Lösung, als auch in der Farbe der sauren Lösung und in der Farbe der Imine. Daher nehmen Willstätter und Piccard an, daß sich, ebenso wie das Rot von Wurster, Fuchsin und ähnliche Triphenylmethanfarbstoffe aus einem schwachfarbigen chinoiden Immoniumsalz und einem oder zwei Molekülen aromatischem Amin salzartig vereinigt zusammensetzen. Damit wird die bisher so auffällige Erscheinung verständlich, daß die Triphenylmethanfarbstoffe Salze gelber Imine sind.

Die Beständigkeit der Lösungen von meri-Chinonimoniumsalzen (im Gegensatz zu der von Chinhydronlösungen) macht es nun sehr wahrscheinlich, „daß die Komponenten zu einem Gebilde von einem eigentümlich ausgeglichenen Zustande verbunden sind, den man mit dem Ausgleich der Bindungen im Benzol vergleichen kann. Das gilt für die Wursterschen Salze und für die analogen Farbstoffe, die ebenfalls meri-chinoid sind"[2]).

An Willstätters Arbeiten anknüpfend, hat dann Kurt H. Meyer[3]) die chinhydronartigen Additionsprodukte von Phenolen an Chinone (die sogenannten Phenochinone) näher studiert und dabei gefunden, daß Chinone auch ganz allgemein fähig sind, mit Säuren und gewissen Metallhalogeniden wie $SnCl_4$, $SbCl_5$, $AlCl_3$ salzartige Verbindungen zu bilden, deren Farbe regelmäßig bedeutend tiefer ist als die der freien Chinone und die sich mit Wasser leicht unter Rückbildung der Chinone zersetzen. Kurz, die Chinone zeigen in ähnlicher Weise Halochromieerscheinungen wie andere Ketone, deren Verhalten wir bereits kennen lernten, und Pfeiffer formuliert die Metallsalzverbindungen z. B. des Benzochinons im Sinne seiner Theorie folgendermaßen:

$$O{=}C\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \\ \diagdown CH{=}CH\end{matrix}\!\!>C{=}O\cdots MeX_n \downarrow \quad \text{und} \quad X_nMe\cdots O{=}C\begin{matrix}\diagup CH{=}CH \\ \diagdown CH{=}CH\end{matrix}\!\!>C{=}O\cdots MeX_n.$$

[1]) Ber. 41, 1465 (1908). — [2]) Ebenda, S. 1458; siehe auch die Abhandlung von F. Kehrmann, ebenda, S. 2340 (1908). — [3]) Ber. 41, 2568 (1908); 42, 1149 (1909); 43, 157 (1910).

Der Anschluß der Chinhydrone an diese Theorie lag nunmehr nahe, und Pfeiffer erreichte ihn auf Grund der Diskussion der Willstätter-Piccardschen Formeln für diese Verbindungen, wobei er noch bemerkenswerte neue Beispiele für seine Theorie fand.

Willstätter und Piccard hatten zwei Chinhydrone folgendermaßen formuliert:

$O \cdots HO.C_6H_5$ $\quad$ $O \cdots HO$

und

$O \cdots HOC_6H_5$ $\quad$ $O \cdots HO$

Phenochinon $\quad$ Chinhydron

Es fragte sich nur, welche Atome sich durch die Partial- bzw. Nebenvalenzen verknüpften. Daß in den Chinonen Nebenvalenzen vom Sauerstoff der Carbonylgruppen ausgingen, das war nach den Arbeiten Pfeiffers nicht zu bezweifeln. Woher stammten aber die Nebenvalenzen in den Phenolen? Hier konnten sie sowohl vom Hydroxylwasserstoff als auch vom Hydroxylsauerstoff herrühren. Welcher von beiden schickte sie aus? Um das festzustellen, ließ Pfeiffer zunächst Verbindungen auf Chinone einwirken, die keinen Hydroxylwasserstoff haben, nämlich Phenoläther wie Hydrochinondimethyläther $H_3COC_6H_4OCH_3$ u. a. Dabei zeigte es sich, daß sie unter passenden Bedingungen tieffarbige, leicht zersetzliche, also chinhydronartige Körper mit Chinonen gaben. Der Hydroxylwasserstoff konnte danach hier keine Nebenvalenzen zur Bildung des Chinhydrons geliefert haben, und die Frage schien sich zugunsten des Hydroxylsauerstoffs zu erledigen. Doch auch das wurde dadurch zweifelhaft, daß Haakh[1]) und Pfeiffer[2]) auch aus Chinonen und aromatischen Kohlenwasserstoffen ausgesprochen chinhydronartige Verbindungen erhielten. Mit geschmolzenem Stilben, Fluoren, Naphthalin, Anthracen gaben Chinon und Chloranil erheblich tiefere Färbungen, freilich noch keine isolierbaren Chinhydrone. Aber aus Chloranil und Bromanil konnten mit Durol leuchtend rote Additionsverbindungen kristallisiert erhalten werden, die analysierbar waren. Es ergaben sich die Formeln

$$C_6Cl_4O_2 . 2C_6H_2(CH_3)_4 \quad \text{bzw.} \quad C_6Br_4O_2 . 2C_6H_2(CH_3)_4,$$

[1]) Ber. 42, 4595 (1909). — [2]) Liebigs Ann. 404, 5 (1914).

die also vollkommen analog denen des Phenochinons $C_6H_4O_2 . 2\,C_6H_5OH$ sind. Damit konnte es nicht mehr zweifelhaft sein, daß sich Chinone auch mit Benzol-Kohlenwasserstoffen zu chinhydronartigen Körpern vereinigen können.

Es mußte nur noch entschieden werden, woher die Nebenvalenz aus dem Benzolrest stammte, ob vom ungesättigten Kohlenstoff oder vom aromatisch gebundenen Wasserstoff. Da Hexamethylbenzol mit Chloranil ein rotbraunes, gut kristallisierbares Chinhydron der Formel $C_6Cl_4O_2 . C_6(CH_3)_6$ gibt und Chloranil sich auch in 2,3-Dimethylbutadien-(1,3): $\begin{array}{c} H_2C{=}C{-}{-}C{=}CH_2 \\ \;\;\;\; | \quad\;\; | \\ \;\;\;\; CH_3 \; CH_3 \end{array}$ mit oranger Farbe löst, so muß die Nebenvalenz des Kohlenwasserstoffs vom ungesättigten Kohlenstoff herrühren und nicht von einem Benzolwasserstoff.

Verallgemeinernd kann man darum vom Standpunkt v. Werners Koordinationslehre sagen: Bei der Bildung der Chinhydrone sättigt sich eine Nebenvalenz vom Carbonylsauerstoff des Chinons mit einer Nebenvalenz vom ungesättigten Kohlenstoff des benzoiden Restes. Nun hat man zwei Arten von Chinhydronen erhalten. Solche mit einem und solche mit zwei benzoiden Resten, und darum leiten sich diese Körper allgemein von folgenden Formeln ab:

$$\begin{array}{c} O \cdots C_6H_6 \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} O \cdots C_6H_6 \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ O \cdots C_6H_6 \end{array}$$

Das eigentliche Chinhydron (aus Chinon und Hydrochinon) und das bekannteste Pheno- und Anilinochinon wären danach folgendermaßen zu formulieren:

$$\begin{array}{c} O \cdots C_6H_4(OH)_2 \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ O \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \cdots C_6H_5OH \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ O \cdots C_6H_5OH \end{array} \qquad \begin{array}{c} O \cdots C_6H_5 . NH_2 \\ \| \\ C_6H_4 \\ \| \\ O \cdots C_6H_5NH_2 \end{array}$$

Chinhydron — Phenochinon — Anilinochinon.

Daß Chinon-Sauerstoff sich koordinativ einwertig verhält, ist nicht weiter auffallend, wohl aber muß die koordinative Einwertigkeit eines Benzolrestes wundernehmen [1]).

Damit sind die Chinhydrone in die Gruppe der Halochromieverbindungen eingereiht, und wir können jetzt folgende Übersicht darüber geben:

$$\underbrace{{}^{R}_{R'}{>}C{=}O \cdots HX; \quad {}^{R}_{R'}{>}C{=}O \cdots MeX_n;}_{\text{Halochromieverbindungen der Ketone mit Säuren und Metallsalzen.}}$$

$$\underbrace{{}^{R}_{R'}{>}C{=}O \cdots C_6H_6; \quad {}^{R}_{R'}{>}C{=}O \cdots C_6H_5.OH; \quad {}^{R}_{R'}{>}C{=}O \cdots C_6H_5.NH_2}_{\text{Chinhydrone.}}$$

Aber damit ist das Gebiet noch nicht erschöpft. Ersetzt man in dieser Reihe das Ketonmolekül durch Körper mit einer Nitrogruppe, so erhält man eine zweite Reihe von existenzfähigen Molekülverbindungen:

$$R.NO_2 \cdots HX; \quad R.NO_2 \cdots MeX_n; \quad R.NO_2 \cdots C_6H_6; \quad RNO_2 \cdots C_6H_5.OH;$$
$$R.NO_2 \cdots C_6H_5.NH_2,$$

die ebenfalls die Erscheinung der Halochromie zeigen. Weiter rechnet Pfeiffer hierher auch die farbigen Verbindungen von ungesättigten Kohlenwasserstoffen, von Ketiminen ${}^{R}_{R'}{>}C = NH$ und Triphenylmethylhalogeniden mit Säuren und Metallsalzen, ferner Additionsprodukte an Azokörper, Tetraarylhydrazine u. a., ja, es hat den Anschein, als ob die ungesättigten Körper überhaupt, vor allem die sogenannten Lückenverbindungen, sich mit sich selbst oder mit Metallsalzen usw. zu mehr oder weniger lockeren Molekülverbindungen vereinigen könnten, und diejenigen von ihnen, die eine tiefere Farbe besitzen als ihre Komponenten, gehören zur Halochromiegruppe.

Bei allen Verbindungen dieser Gruppe wird die Farbvertiefung dadurch hervorgerufen, daß bei der Vereinigung zweier Moleküle durch Nebenvalenzen ein Atom einen erheblichen Zuwachs an freier Affinitätskraft erhalten kann. Der Mechanismus dieses Prozesses ist nach Pfeiffer immer der gleiche einfache:

[1]) Neuerdings haben P. Pfeiffer und Th. Böttler, Ber. 51, 1828f., gezeigt, daß sich aber die Carbonyle der typischen Chinhydronbildner von den Carbonylen der typischen Erzeuger halochromer Verbindungen durch ihre chemische Natur wesentlich voneinander unterscheiden.

Dem Sauerstoff der Carbonyl- oder Nitrogruppe eines Moleküls (z. B. Chinons) wird durch die Nebenvalenz des sich damit vereinigenden zweiten Moleküls A (z. B. Säure, Metallhalogenid, Kohlenwasserstoff, Phenol, Amin) einseitig mehr Affinitätskraft entzogen, als der Carbonyl- bzw. Nitronebenvalenz entspricht. Der Sauerstoff muß darum einen Teil der Affinitätskraft, durch die er vorher an das Kohlenstoff- bzw. Stickstoffatom gebunden war, von diesem gleichsam ablösen, wodurch an diesen Atomen entsprechende Affinitätsbeträge frei werden, die ihnen und damit der ganzen Verbindung einen stärker chromophoren Charakter verleihen. Will man das besonders ausdrücken, so schreibt man, wie gesagt, nach Pfeiffer statt der Formeln:

$R_2C{=}O \cdots A$ (Addent) und $RNO_2 \cdots A$

die Symbole:

$$\underset{\downarrow}{R_2C}{=}O \cdots A \quad \text{und} \quad \underset{\downarrow}{RNO_2} \cdots A,$$

wobei der Pfeil die freie Affinität der Atome andeuten soll. Diese freie Affinität kann bei gleichartigen Verbindungen durch Substituenten (OH, OCH_3, NH_2, NR_2, $-CH{=}CH-$ usw.) vergrößert, durch andere verringert werden und so verschiedene Farbnuancen erzeugen (s. S. 395 und Pfeiffer, Liebigs Ann. **412**, 253 [1916]).

Sehen wir nun noch, wie im Lichte dieser Theorie die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei den Triphenylmethanfarbstoffen erscheint. Um zu erforschen, wie weit hier die chinoide Konstitution von Einfluß ist, hatte Baeyer systematische Untersuchungen über die Abkömmlinge des Triphenylcarbinols $(C_6H_5)_3COH$ angestellt. Dabei fand er, daß alle Oxy- und Aminotriphenylcarbinole wie ihre Muttersubstanz farblos sind. Farbe wird erst sichtbar, wenn sich Wasser im Molekül dieser substituierten Moleküle abspalten kann, was am einfachsten durch chinoide Formeln folgender Art:

$$\begin{matrix}H_5C_6 \\ H_5C_6\end{matrix}\!\!>\!C{=}\langle\,\rangle{=}O \qquad \begin{matrix}H_5C_6 \\ HO.H_4C_6\end{matrix}\!\!>\!C{=}\langle\,\rangle{=}O \qquad \begin{matrix}HO.H_4C_6 \\ HO.H_4C_6\end{matrix}\!\!>\!C{=}\langle\,\rangle{=}O$$

Fuchson — Benzaurin — Aurin

bzw.

$$\begin{matrix}H_5C_6 \\ H_5C_6\end{matrix}\!\!>\!C{=}\langle\,\rangle{=}NH \qquad \begin{matrix}H_5C_6 \\ H_2N.H_4C_6\end{matrix}\!\!>\!C{=}\langle\,\rangle{=}NH$$

Fuchsonimin — Aminofuchson-imin

$$\begin{matrix}H_2N.H_4C_6 \\ H_2N.H_4C_6\end{matrix}\!\!>\!C{=}\langle\,\rangle{=}NH$$

Diaminofuchson-imin

und andere erklärt wird.

Von diesen Körpern zeigen z. B. die Fuchsonimine und ihre zahlreichen Substitutionsprodukte eine wenig voneinander verschiedene braune bis orange Farbe. Behandelt man sie aber mit Säuren, so addieren sich Moleküle von diesen und bilden die so überaus nuancenreichen eigentlichen Triphenylmethanfarbstoffe. Auch hier entsteht also aus einem schwachfarbigen Ketonderivat (Ketonimin) durch Addition von Säure eine intensiv farbige Molekülverbindung, z. B.:

$$\underset{\text{braun}}{\overset{H_2NC_6H_4}{C_6H_5}>C=\langle\overline{\quad\quad}\rangle=NH} \longrightarrow \overset{H_2N\,.\,C_6H_4}{C_6H_5}>C=\langle\overline{\quad\quad}\rangle=NH\text{---}HX,$$

was eine ausgesprochene Halochromieerscheinung ist. Damit sind auch diese Triphenylmethanfarbstoffe dem Halochromiegebiet einverleibt.

Anders wie die Fuchsonimine verhalten sich freilich die Fuchsone und Oxyfuchsone. Auch sie bilden zwar mit Säuren und Metallsalzen intensiv farbige Additionsprodukte, aber diese sind entweder ganz unerheblich tieferfarbig als ihre Grundkörper (Fuchsonsalze gegenüber Fuchson), oder aber es findet bei der Addition von Säure Farberhöhung und nicht Farbvertiefung statt (wie beim Benzaurin und Aurin). Das kann daher kommen, daß die Oxyfuchsone in ihrer Konstitution von den gewöhnlichen ungesättigten Oxyketonen abweichen.

Wir haben gesehen, daß das Absorptionsspektrum chemischer Verbindungen in hohem Maße von der Konstitution ihres Moleküls abhängig ist. Jeder wesentlichen Änderung in der Konstitution eines Moleküls entspricht eine wesentliche Änderung des Absorptionsspektrums. Solche Änderungen, von den feinsten bis zu relativ groben, sind in großer Mannigfaltigkeit bei den Salzen organischer Verbindungen[1]) an der Hand der eingangs mitgeteilten Methodik studiert worden. Man ist so zu sehr wichtigen Gesetzmäßigkeiten und zu der von Hantzsch entdeckten Chromoisomerie gekommen. Wir haben oben mitgeteilt, wie man die Absorption einer Verbindung graphisch darstellen und an der Hand der so erhaltenen Absorptionskurven die Änderungen messend verfolgen kann. Bei den Änderungen der Absorptions-

[1]) Vgl. J. Lifschitz, „Die Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbildung organischer Säuren." Stuttgart 1914, sowie H. Ley, Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. Leipzig 1911.

kurven waren besonders zwei Hauptfälle zu unterscheiden: 1. Die Zahl und gegenseitige Lage der Absorptionsbanden, und damit der Gesamtcharakter des Absorptionsspektrums, bleibt erhalten. Es finden nur Abszissenverschiebungen der Absorptionsbanden nach dem lang- oder kurzwelligen Teil des Spektrums und eventuell auch eine Steigerung der Intensität der Absorption (Ordinatenverschiebung) statt. 2. Es findet eine völlige Veränderung der Absorptionskurve und damit des Gesamtcharakters des Spektrums statt. Im ersteren Fall haben geringere, im letzteren erheblichere Änderungen im Molekül der Verbindung stattgefunden.

Bei der Salzbildung der Benzoesäure, ihrer Homologen und Substitutionsprodukte erfolgt z. B. eine zuweilen beträchtliche Verschiebung der Absorptionskurven nach den kürzeren Wellen und eine Schwächung der Absorptionsintensität. Hier wie in anderen Fällen finden also hypsochrome Effekte statt. Bathochrom dagegen verläuft im Ultravioletten der Übergang:

$$C_6H_5.OH \longrightarrow C_6H_5.ONa$$

sowie der analoge bei anderen Phenolen, Polyphenolen, Hydroxystilbenen und Hydroxychinolinen. Hier finden meist beträchtliche Verschiebungen der Absorptionsbanden statt, aber der allgemeine Charakter des Spektrums bleibt erhalten. Analog ist es mit aromatischen Phenolen bei ihrer Salzbildung[1]).

Alle diese Änderungen der optischen Absorption entsprechen dem Fall 1. Sie bewirken, wie gesagt, keine durchgreifenden, also prinzipiellen, sondern nur graduelle Veränderungen im Absorptionsspektrum. Man hat das bei der Salzbildung von Phenolen z. B. so erklärt, daß der Sauerstoff im Phenolat einen größeren Valenzbetrag an das mit ihm verbundene Benzolkohlenstoffatom sättigt als im freien Phenol. Durch so hervorgerufene Affinitätsverschiebungen kann der Benzolkern in Zustände übergehen, die zwischen dem benzoiden und chinoiden liegen, ohne aber den chinoiden zu erreichen. Wird der chinoide Zustand aber erreicht und der benzoide verlassen, hat also eine Umlagerung stattgefunden, so ändert sich das Absorptionsspektrum durchgreifend. Solche Umlagerungen treten nun bei Salzbildungen oft ein und man kann sie infolgedessen optisch erkennen. Außer Umlagerung kann man aber noch eine andere Art von Vereinigung durch

[1]) Vgl. auch H. Ley, Zeitschr. f. physikal. Chem. 94, 405 (1920).

mehr oder weniger große Änderungen im Absorptionsspektrum hervorrufen, nämlich die durch Nebenvalenzen. Betrachten wir diese an einem Beispiel.

Nitroform $HC(NO_2)_3$ bildet nach Ley und Kissel[1]) ein Quecksilbersalz $hgC(NO_2)_3$, das in festem Zustande und in Äther und anderen Lösungen indifferenter Lösungsmittel farblos ist. In Alkoholen, Wasser und anderen Solvenzien löst es sich aber gelb. Hier muß man zwei Zustände des Salzes annehmen, nämlich:

$$hg\text{-}C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\genfrac{}{}{0pt}{}{-NO_2}{\diagdown NO_2}}} \quad \text{und} \quad hg\,O\text{-}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}{=}C{<}{\genfrac{}{}{0pt}{}{NO_2}{NO_2}},$$

Pseudosalz, farblos, undissoziiert — echtes Salz, gelb dissoziiert

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei anderen Nitroparaffinen. Mononitroparaffine, $R.CH_2.NO_2$, sind für sich und als Salze, $R.\overset{H}{C}{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}{-}ONa$, farblos. Dinitroparaffine, $R.CH(NO_2)_2$, sind als solche farblos. Die Salze aber, die sich von ihnen ableiten, sind farbig. Es liegt nahe, ihnen die Formel:

$$R.\overset{\overset{\displaystyle NO_2}{|}}{C}{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}ONa$$

zuzuerteilen. Dann müßte die zweite Nitrogruppe durch bloße Substitution die Farbigkeit hervorgerufen haben, denn

$$R.CH{=}NO(ONa)$$

ist, wie gesagt, farblos. Man könnte erwarten, daß dann andere negative Gruppen, z. B. CN, ähnlich wirkten wie NO_2. Aber das Natriumsalz des Phenylcyannitromethans

$$C_6H_5.\overset{\overset{\displaystyle CN}{|}}{C}{=}\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{N}ONa$$

ist farblos. Es muß sich also die zweite Nitrogruppe noch in anderer Weise an der Salzbildung beteiligen. Man nimmt deshalb an, daß ihre Restaffinitäten zu dem Metall oder auch anderen Atomen der Gruppe NO.ONa in Beziehung getreten sind und schreibt deshalb die Formel farbiger Dinitroparaffine:

$$R.C{\genfrac{}{}{0pt}{}{\diagup NO_2}{\diagdown NO.ONa}}$$

(mit punktierter Verbindungslinie zwischen NO_2 und Na)

[1]) Ber. 32, 1357 (1899); 38, 973 (1905).

Hantzsch hat auf Grund absorptiometrischer Messungen eingehende Studien über die Salzbildung bei Nitro-, Nitroso-, Azo-, Pyridin-, Chinolin-, Akridin- und anderen Körpern gemacht und gefunden, daß sie Salze geben, die sich ausschließlich oder doch im wesentlichen durch ihre Farbe (Lichtabsorption) unterscheiden. Er entdeckte so eine neue Art von Isomerie, die **Chromoisomerie.**

Wenn ganz allgemein Säuren mit Metallen farbige Salze bilden, so kann die Farbigkeit durch die Säure, das Metall oder durch beide bedingt sein. Von farblosen Säuren und farblosen Metallen (Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Ag, Tl) kann man, wenn nicht besondere Verhältnisse vorliegen[1]), erwarten, daß ihre Salze ebenfalls farblos sind. Hantzsch[2]), der solche Fälle studierte, konnte das nach besonderen Untersuchungen in mehreren Fällen bestätigen. Ebenso fand er, daß, wenn eine Säure mit farblosen Metallen Salze bildet, diese Salze ähnliche Farbe haben wie die Säure. Antibenziloxim ist farblos und ebenso seine Salze mit obigen Metallen. Isatinoxim, $C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C{=}NOH \\ \\ NH \end{matrix}\right\rangle CO$, ist gelb. Die gleiche Farbe besitzen seine Salze mit farblosen Metallen und seine Ester. Solche Salze und Derivate nennt Hantzsch „monochrom“.

Es gibt indessen Ausnahmen von der Erfahrung, daß Säuren mit farblosen Metallen farblose oder einfarbige Salze geben. Aus Violursäure, $CO\left\langle\begin{matrix} NH{-}CO \\ \\ NH{-}CO \end{matrix}\right\rangle C{=}NOH$, Monomethyl und Dimethylviolursäure, $CO\left\langle\begin{matrix} N(CH_3){-}CO \\ \\ N(CH_3){-}CO \end{matrix}\right\rangle C{=}NOH$, Diphenylviolursäure, aus p-Bromphenyloximinooxazolon[3]),

$$\begin{matrix} & C_6H_4Br & \\ & | & \\ & C & \\ // & & \backslash \\ N & & C{=}NOH \\ | & & | \\ O & — & CO \end{matrix}$$

u. a. entstehen außer farblosen, gelbe, rote, blaue, grüne und violette Salze in großer Mannigfaltigkeit. Die Lösungen dieser Salze

[1]) Siehe früher. — [2]) Ber. 42, 967 (1909). — [3]) Ebenda, S. 969.

in indifferenten Lösungsmitteln sind ebenfalls farbig und enthalten stets monomolekulares Salz. Ähnlich ist es nach Hantzschs Ansicht[1]) mit verschiedenfarbigen Modifikationen gewisser Nitrophenol- und Azophenol-, Pyridin- und Chinolin-Akridinsalze, auf die wir zum Teil später noch zu sprechen kommen. Ja, auch Körper von acetessigesterähnlicher Struktur können chromoisomere Salze geben[2]).

Frisch gefälltes Silberviolurat z. B. ist fast farblos. Allmählich verwandelt es sich in der Fällungsflüssigkeit zuerst in ein apfelgrünes, noch amorphes und dann in ein kristallinisches schwarzbraunes Salz. Läßt man frisch gefälltes, farbloses Salz trocknen, so färbt es sich schmutzig rosa. Das Licht ist nicht die Ursache dieser Veränderung.

Kristallisiert man die blau gefärbten Kalium-, Rubidium- und Cäsiumviolurate aus heißem Wasser um, so scheiden sich beim Erkalten neben blauen auch rote Salze ab. Bläst man die blauen Salze mit Wasserdampf an, so werden sie völlig in die roten verwandelt. Diese andersfarbigen Salze bleiben in völlig trockenem Zustande unverändert, an feuchter Luft wandeln sie sich wieder in die blauen um. Wir haben es hier mit einem Spezialfall der Chromoisomerie, der „Polychromie", zu tun, und wenn Salze von Säuren mit verschiedenen farblosen Metallen in allen Farben vorkommen können, spricht man von einer „Pantochromie" desselben. Die Beständigkeit dieser verschieden gefärbten Salzmodifikationen wechselt sehr. Vermutlich hat jedes Salz von bestimmter Farbe auch sein bestimmtes Existenzgebiet und ist außerhalb desselben metastabil bzw. labil. In festem, trockenem Zustande ist die Umwandlungsgeschwindigkeit gering, doch verursachen schon Spuren von Lösungsmitteln (wie es scheint katalytisch) Umwandlung.

Wie hier, so beobachtet man auch in anderen Fällen folgende Erscheinung: Unter gewissen Versuchsbedingungen, z. B. bei der Ausscheidung aus Lösungen, entsteht fast immer ein einziges Salz von bestimmter Farbe. Bisweilen wandelt sich dieses Salz in ein solches von anderer Farbe um. Noch häufiger treten solche Farbenwechsel bei Änderungen der Temperatur, der Lösungsmittel, zuweilen auch durch geringe Mengen von Fremdkörpern, die wie

---

[1]) Ber. 44, 1783, 3290 (1911). — [2]) Siehe Ber. 48, 785 (1915).

Katalysatoren wirken, auf. Diesen Farbenwechsel eines und desselben Salzes nennt Hantzsch „Chromotropie“[1]; ein in verschiedenfarbigen Modifikationen existierendes Salz nennt er „variochrom“.

Besonders geneigt zur Variochromie sind die Silber- und nach diesen die Kaliumsalze. Dabei fand Hantzsch, daß ein und dasselbe Oximidoketon primär als gesonderte Type außer den farblosen, gelbe, rote und blaue Salze bildet und daß daraus sekundär andersfarbige Mischsalze entstehen.

Es fragt sich nun, auf welche Ursachen diese Erscheinungen zurückzuführen sind. Zuerst erteilte man den farblosen Salzen und Estern benzoide Formeln, wie:

$$O_2N-\langle\quad\rangle-OCH_3.$$

Die farbigen Salze und Ester wurden dagegen als Körper mit chinoiden Formeln, wie:

$$O=\langle\quad\rangle=\overset{\overset{O}{\|}}{N}-OMe \qquad O=\langle\quad\rangle=\overset{\overset{O}{\|}}{N}-OCH_3 \qquad C_6H_4\langle{}^{O}_{NO_2Me}$$

u. a., folglich als strukturisomer angesehen. Aber diese Formulierung war schon wegen der großen Anzahl von Chromoisomeren, z. B. bei Fällen von Polychromie und Tautochromie, unzulänglich. Stereoisomerie, die Verschiedenheiten in der Farbigkeit bedingen kann, war hier ausgeschlossen[2]. Dann lag es nahe anzunehmen, daß Farbenänderungen durch Addition oder sonstige Einwirkung des Lösungsmittels verursacht werden. Nach H. Ley[3] könnte

---

[1]) Mit Polychromie und Pantochromie bezeichnet also Hantzsch, wie gesagt, die Erscheinung, daß Salze von Säuren, wie Violursäuren mit farblosen Metallen, in mehreren oder in allen Farben auftreten. Chromotropie liegt vor, wenn ein und dasselbe Salz in zwei oder mehr verschiedenfarbigen Formen von verschiedener Stabilität auftreten kann. Ber. 43, 45 (1910). — [2]) Stereoisomerie scheint nach Lifschitz [Ber. 48, 1730 (1915)] bei Salzen und Estern des p-Nitrobenzylcyanids $O_2N.C_6H_4.CH_2.CN$ vorzuliegen, das rote und grüne Chromoisomere gibt, denen die Formeln:

$$O=\overset{\overset{OR}{|}}{N}=\langle\quad\rangle=\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{CN}{|}}{C}} \qquad \text{und} \qquad O=\overset{\overset{OR}{|}}{N}=\langle\quad\rangle=\overset{\overset{CN}{|}}{\underset{\underset{H}{|}}{C}}$$

zuzukommen scheinen. — [3]) Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen, S. 149.

mit der Salzbildung der Solvationsgrad eine Änderung erfahren, oder die aus dem gelösten Stoff und dem Lösungsmittel gebildeten Verbindungen ihre Zusammensetzung ändern, wobei es sich um Gleichgewichte folgender Art handelt (A = gelöster Stoff, Lm = Lösungsmittel):

$$A + n\,Lm \rightleftarrows (A\,.\,n\,Lm)$$
$$A\,.\,m\,Lm \rightleftarrows (A\,.\,n\,Lm) + p\,Lm.$$

Aber eine Einwirkung des Lösungsmittels findet sehr häufig nicht statt.

Die Umwandlungen gehen meist ohne Gewichtsänderungen vor sich, und die Lösungsmittel verschieben höchstens die Stabilitätsverhältnisse der farbigen Salze. Assoziation vermag günstigstenfalls untergeordnet die Farbe zu verändern, einfache elektrolytische Dissoziation ist nicht von Einfluß. An verschiedener Molekulargröße (Polymerie) kann es auch nicht liegen, denn die variochromen Salze sind in Lösungen monomolekular und darum isomer. Polymorphie, die übrigens nach Focks Ansicht[1]) durch chemische Verschiedenheit nur Isomerie bedingen kann, ist nach Hantzschs Meinung hier höchst unwahrscheinlich[2]).

Diese verschiedenfarbigen Salze geben meist identische Umsetzungsprodukte. Bisweilen beobachteten Hantzsch und Schüler qualitative Unterschiede in der Reaktionsgeschwindigkeit, und zwar stets in dem Sinne, daß die Salze von dunklerer Farbe reaktionsfähiger sind als die isomeren von hellerer Farbe.

A. Hantzsch hat besonders das optische Verhalten der polychromen Alkalisalze von α-Oximidoketonen in indifferenten Lösungsmitteln eingehend studiert und kam dabei zu folgenden Resultaten[3]):

1. „Alle polychromen Salzlösungen enthalten monomolekulare, also isomere (und nicht polymere) Salze.

2. Die Lösungsfarbe vertieft sich von Gelb nach Orange über Rot und Violett zu Blau mit der Zunahme der positiven Natur der (Alkali-)Metalle in der bekannten Reihenfolge Li, Na, K, Rb, Cs, NR_4 und mit der der Lösungsmittel vom Phenol über Chloroform, Essigester usw. bis zum Aceton und schließlich bis zum Pyridin.

3. Die schwachfarbigen (gelben) Salzlösungen stehen zufolge ihrer Absorptionskurven den fast nur allgemein und nur im Ultraviolett absorbierenden Lösungen der freien Oximidoketone und

[1]) Ber. 44, 84, Anm. — [2]) Ber. 44, 84 (1911). — [3]) Ber. 43, 82 (1910).

indifferenten Medien, sowie ihren strukturell unveränderlichen Alkyl- und Acylderivaten am nächsten; die stärkst farbigen blauen Salzlösungen von stark selektiver Absorption stehen optisch den Lösungen der blauen aliphatischen Nitrosokörper sehr nahe; letztere enthalten also Nitrosoenolsalze.

4. Zwischen den blauen Nitrosoenolsalzlösungen und den fast farblosen Oximidoketonlösungen stehen alle andersfarbigen Lösungen; und zwar entspricht der Farbveränderung

blau - violett - rot - orange - gelb

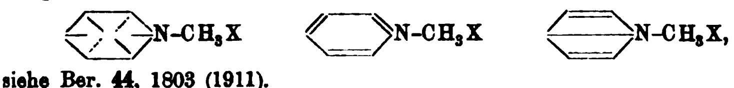
eine ganz analoge Veränderung der Absorptionskurven: Das Nitrosoband wird immer kleiner und immer weiter nach der ultravioletten Seite des Spektrums hin verschoben und verschwindet endlich in gewissen gelben Lösungen vollständig; doch unterscheiden sich derartige Lösungen dann immer noch von denen der freien Oximidoketone und ihrer Alkyl- und Acylderivate durch das Vorhandensein eines starken ultravioletten Bandes, das sich bei letzteren nicht oder nur sehr schwach zeigt.

5. Diesen Zwischenlagen der Absorptionskurven entsprechend können die Zwischenfarben der orangen, roten und violetten Salzlösungen tatsächlich auch als Mischfarben hergestellt werden, daß also hier, wie übrigens auch in anderen Fällen, die Mischfarbe zwischen Gelb und Blau nicht als Grün, sondern als Rot empfunden wird."

Farblose Salzlösungen lassen sich aus den wenig zahlreichen festen, farblosen, echten Oximidoketonsalzen nicht herstellen. Diese werden also durch Auflösung mehr oder minder im Sinne der Nitrosoenolsalze verändert.

Hantzsch ist also auf Grund seiner optischen Untersuchungen der Ansicht, daß die Farbigkeit dieser verschiedenen isomeren Salze mit Änderungen in der Konstitution des Salzes verknüpft ist. Zunächst kann man vermuten, daß diese Farbänderungen auf einem Bindungswechsel[1]) oder auf einer Umlagerung der

[1]) Wenn bei der gegenseitigen Umwandlung von Isomeren die Atome in ihrer Lage bleiben und nur die Bindungen, welche die Atome verknüpfen, sich ändern, so spricht man von Allodesmie. Folgende Formeln geben Beispiele von Allodesmie:



siehe Ber. **44**, 1803 (1911).

Atome beruhen. Dafür spricht vor allem die Beobachtung, daß man bei einfachen Oximsalzen, =C=N–OMe, bisher nie Polychromie nachweisen konnte. Sie tritt vielmehr stets nur bei Oximidoketonsalzen auf, also bei Verbindungen, die neben der Oxim- noch eine Ketongruppe

$$\begin{array}{l} -C=O \\ \ \ | \\ -C=N-OMe \end{array}$$

im Molekül enthalten und bei denen somit, wie bei den Nitrophenolen und Dinitrokörpern, Umlagerungen möglich sind.

Wenn man den farblosen Salzen der Oximidoketone die Konstitution der farblosen Oximidoketone, also

$$\begin{array}{l} -C=O \\ \ \ | \\ -C=N-OMe \end{array}$$

zuerteilt, so kämen für die farbigen Salze Strukturmöglichkeiten in Betracht, die, implicite in der allgemeinen Form:

$$\left.\begin{array}{l} -C-O \\ \ \ | \\ -C-N-O \end{array}\right\} Me$$

enthalten sind.

Das wären besonders:

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{l} -C-OMe \\ \ \ \| \\ -C-NO \end{array} & \begin{array}{l} \quad\ \ /OMe \\ -C\!\!-\!\!-\!\!-O \\ \ \ | \qquad | \\ -C\!=\!=\!=N \end{array} & \begin{array}{l} -C-O \\ \ \ \| \ \ | \\ -C-N-OMe \end{array} \\ \text{I} & \text{II} & \text{III} \end{array}$$

Den blauen Salzen würde man dann die Formel I mit der Nitrosogruppe zuerteilen, II den roten, III den gelben Salzen. Da alle diese Salze indessen fast gleiches chemisches Verhalten zeigen, so ist diese Art von Strukturisomerie unwahrscheinlich. Stereoisomerie, die, wie wir sehen werden, zuweilen Farbverschiedenheit bedingen kann, dürfte nach Hantzsch die Polychromie der Oximidoketonsalze nicht verursachen.

Analog ist es, nach Hantzschs Ansicht, bei den chromoisomeren Ammoniumsalzen der Pyridin-Chinolin- und Akridinreihe. Auch hier bringt Hantzsch Gründe dafür, daß die üblichen Struktur- und Stereoisomerien zur Erklärung der Erscheinungen unzureichend sind.

Dagegen sucht Hantzsch die Farbenverschiedenheit auf das Vorhandensein und die verschiedene Betätigung von Nebenvalenzen

zurückzuführen, die gewissen Atomen des ungesättigten chromophoren Komplexes, nicht aber den Atomen der farblosen Metalle eigen sind[1]).

Bekanntlich nimmt A. Werner[2]) in seinem theoretischen System Haupt- und Nebenvalenzen an. Die Hauptvalenzen (durch ausgezogene Linien bezeichnet) entsprechen unseren gewöhnlichen Valenzen. Sie verketten Atome und Radikale in den gewöhnlichen chemischen Verbindungen. Die Nebenvalenzen (durch punktierte Linien gekennzeichnet) sind Restaffinitäten, die Werner in manchen chemischen Verbindungen annimmt, weil sie andere chemische Verbindungen zu addieren vermögen.

Nun gibt es eine Reihe intensiv farbiger Verbindungen, die durch Addition farbloser und schwach farbiger Verbindungen entstehen. Die bekanntesten sind die oben besprochenen Chinhydrone, die sich aus den farblosen Hydrochinonen und den gelben Chinonen durch Addition bilden. Sie besitzen eine viel intensivere Farbe als ihre Bestandteile. — Ähnlich stark farbige Verbindungen entstehen durch Addition von Aminen an Chinone, ferner von aromatischen Polynitrokörpern mit aromatischen Basen und Kohlenwasserstoffen. Da sich hier, wie gesagt, die Moleküle einfach addieren, so vermutet Werner[3]), daß sie durch Nebenvalenzen vereinigt werden. Nachdem schon Hantzsch die Bildung farbiger Additionsprodukte beim Nitrohydrochinonäther[4]) und Polynitrobenzolen[5]) auf Nebenvalenzbindung zurückgeführt hatte, beschäftigt sich A. Werner zusammenfassender mit dieser Frage[6]). Seine Untersuchung ergab, daß es eine Nitrogruppe sein muß, welche die die Farbe bedingenden Nebenvalenzen besitzt. In den aromatischen und ungesättigten Kohlenwasserstoffen aber müssen die ungesättigten Kohlenstoffatome Nebenvalenzen besitzen, denn die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe bilden keine farbigen Additionsprodukte mit Nitrokörpern. So kam A. Werner zu dem Resultat, daß allgemein Farbenerscheinungen auftreten, wenn Nebenvalenzen an der Nitrogruppe abgesättigt werden[7]).

Da es sich hier um Metallsalze handelt, sind die Anschauungen zu berücksichtigen, die A. Werner über Nebenvalenzen

[1]) Ber. 44, 1803 (1911). — [2]) Siehe in Kap. „A. Werners Theorie". — [3]) Ber. 42, 4324 (1909). — [4]) Ber. 40, 1570 (1907). — [5]) Ber. 42, 1212 (1908). — [6]) Ber. 42, 4324 (1909); siehe auch A. Werner: „Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie", S. 241. — [7]) Ber. 42, 4327 (1909).

bei Metallen entwickelt hat[1]) und die inzwischen von H. Ley[2]), Tschugaeff[3]) und G. Bruni angewendet worden sind.

Auf Grund dieser Annahmen kam Hantzsch zuerst zu folgenden Formeln mit Nebenvalenzen für die isomeren Chromosalze:

```
      O                      O
     //  .                  // \
   C      Me               C    Me
   |      |       ⇄        |    :
   C      O                C    O
  / \\   /                / \  //
      N                       N
   gelbe                    blaue
         isomere Chromosalze
```

Indessen stieß diese Annahme, daß auch die Metalle der polychromen Salze Nebenvalenzen bei der Bildung dieser farbigen Isomeren betätigen, auf Schwierigkeiten. Einesteils mußte bei der Ionisation des Salzes eine viel stärkere Farbenänderung eintreten, als sie wirklich eintritt. Andererseits mußte man auch bei den Alkylen annehmen, daß sie Nebenvalenzen betätigen, denn die Ester der Oximidoketone sind auch farbig. Solche Annahmen führen aber nach Hantzsch zu Widersprüchen. Um sie zu vermeiden, läßt Hantzsch die Annahme fallen, daß die Metalle (und Alkyle) bei der Isomerie der farbigen Oximidoketone Nebenvalenzen betätigen und entwickelt folgende Anschauung, die nach seiner Ansicht zwar nicht einwandfrei ist, aber bis jetzt die Verhältnisse noch am besten erklärt. Danach vereinigen sich die beiden (negativen) Sauerstoffatome der Oximidoketonanionen an der Bindungsstelle der positiven Metalle durch Haupt- und Nebenvalenz in der folgenden Weise:

```
       N                     N
     //  \                 /  \\
   .C     OMe            .C     O
    |     :      ⇄        |     :
   .C=====O              .C=====O.Me
   gelbe Salze           blaue Salze
```

Indem diese beiden Salze sich mischen, entstehen die andersfarbigen Salze. Überwiegt dabei die gelbe Form, so entstehen orange, überwiegt die blaue, so bilden sich violette Salze. Mischen sich beide Modifikationen in gleichen Verhältnissen, so entstehen rote Salze[4]).

---

[1]) Ber. 42, 4327 (1909). — [2]) Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen. — [3]) a. a. O. — [4]) Siehe Lifschitz, Ber. 46, 3233 (1913).

Diese Art von Isomerie, die auf verschiedener Betätigung von Nebenvalenzen beruht, nennt A. Werner „Valenzisomerie".

Auch bei Nitrokörpern aller Art fanden Hantzsch und seine Schüler chromoisomere Salze[1]). Phenyl-dinitro-methan z. B., ein lichtgelber Körper, bildet einesteils Salze, die ihm selbst in der Farbe ähnlich, also schwachfarbig sind, anderenteils konnten dunkelgelbe und rote isomere Salze erhalten werden. Die optische Untersuchung lehrte hier, daß die freien Nitrokörper im indifferenten Lösungsmittel echte NO_2-haltige Verbindungen sind. Für die schwachfarbigen Salze war die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-NO_2 \\ \| \\ MeONO \end{array}$$

die Stereoisomerie zuließ, am wahrscheinlichsten. Den gelben und roten Salzen wurden aus sterischen Gründen die Formeln mit Nebenvalenzen:

$$\begin{array}{c} C_6H_5-C-NO_2 \\ \| \quad \vdots \\ O=N-OMe \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} C_6H_5-C-NO_2 \\ \| \quad \vdots \\ O=N-OMe \end{array}$$

zuerteilt.

Gut untersucht ist dann die Äthylnitrolsäure $CH_3-C\begin{smallmatrix} NOH \\ NO_2 \end{smallmatrix}$[2]).
Sie gibt tiefrote Alkalisalze, z. B. nitrosaures Kali, das sich bei 45 bis 50° glatt in ein farbloses, isomeres, isonitrolsaures Kali umwandelt. Letzteres ist beständiger als das rote Isomere und läßt sich nicht mehr in dies zurückverwandeln. Bei der spektroskopischen Untersuchung ergaben sich die Kurven für die freie Äthylnitrolsäure (Fig. 30 auf folgender Seite), ihr farbloses und ihr rotes Kaliumsalz.

Man sieht, daß das rote Salz ausgesprochen selektiv, das farblose Salz und die freie Säure kontinuierlich absorbieren. Letztere unterscheiden sich, wie man sieht, aber trotzdem scharf voneinander. Hantzsch erteilte den beiden Chromoisomeren daraufhin folgende Formeln:

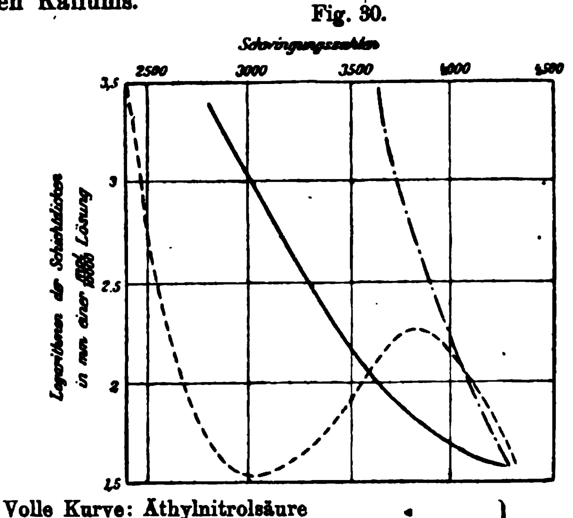
$$\begin{array}{c} CH_3.C=N \\ | \quad\quad \rangle O \\ KON-O \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} N \\ H_3C-C \quad O \\ \| \quad\quad | \\ O=N \quad\; K \\ O \end{array}$$

farblos — rot

[1]) Ber. 40, 1523 (1907). — [2]) Siehe Hantzsch u. O. Graul, Ber. 31, 2863 (1898); H. u. G. Kanasirski, Ber. 42, 889 (1909).

Von diesen beiden Chromoisomeren müßte das erste leichter in Lösung dissoziieren können als das zweite, bei dem das Kaliumatom auch noch durch die Nebenvalenz gebunden ist, und das ist wie Lifschitz[1]) bei Leitfähigkeitsmessungen fand, auch wirklich der Fall. Die Leitfähigkeit des farblosen isonitrolsauren Kaliums ist ceteris paribus um 15 Proz. stärker als die des roten nitrolsauren Kaliums.

Fig. 30.



Volle Kurve: Äthylnitrolsäure
Strichkurve: Äthylnitrolsaures Kalium
Punkt-Strichkurve: Isoäthylnitrolsaures Kalium
} in Methylalkohol.

Nach G. Kanassirski, Diss., Leipzig 1908.

Ähnlich bilden auch die Nitrophenole verschiedenfarbige Salze. Hier konnten folgende Arten von isomeren Salzen mit einem und demselben Metall isoliert werden[2]):

1. Farblose (leuko-) Salze.
2. Farbige (chromo-) Salze. Letztere wurden wieder von
   a) gelber,
   b) roter Farbe erhalten.

Neuerdings fand A. Hantzsch auch chromoisomere Körper von acetessigesterähnlicher Struktur:

$$R.CO.CH_2.COOR' \text{ bzw. } R_1.CO.CH_2.CO.R_2.$$

---

[1]) l. c. S. 65f. — [2]) Ber. 39, 1073, 1084 (1906); 42, 2119 (1909); 43, 3049, 3266 (1910); 44, 1771 (1911); 45, 85 (1912); weitere Literatur siehe Lifschitz, „Änderungen der Lichtabsorption bei der Salzbestimmung usw." S. 55, 73.

Da aus analogen Verbindungen mit symmetrischer Struktur, also $RCO.CH_2.COR$, chromoisomere Salze nie erhalten wurden, so wird die Isomerie offenbar durch die unsymmetrische Struktur bedingt. Hier sind eben zwei salzbildende Enole der Formeln:

```
R1.C=CH—C—R2              R1—C—CH=C.R2
   |     ||       und         ||     |
   OMe   O                    O      OMe
```

möglich. Aus Gründen, die bereits erörtert sind und aus anderen, auf die verwiesen sei[1]), binden sich nun auch hier die Nebenvalenzen, die sich am Metall und an der Carbonylgruppe befinden, so daß Formeln mit einer Art von Sechsringen:

```
R1.C=CH—C—R2              R1.C—CH=C.R2
   |     ||       und         ||     |
   OMe...O                    O...MeO
```

entstehen. Man müßte also erwarten, daß der Acetessigester zwei chromoisomere Salze der Formeln:

```
CH3.C=CH—COC2H5              CH3.C—CH=COC2H5
    |     ||         und          ||     |
    OMe...O                       O...MeO
```

bilden kann. Da sie aber mit farblosen Metallen farblos werden, und auch im Ultraviolett nicht nachweisbar waren, so kann man ihre Existenz einstweilen nicht behaupten. Erst bei solchen chromoisomeren Verbindungen, von denen wenigstens eines oder beide sichtbar farbig sind, konnte diese Frage entschieden werden. Das war der Fall beim Succinylobernsteinsäureester, der gelbe und rote Dimetallsalze gibt. Für Succinylobernsteinsäureester wurden bisher besonders zwei Strukturformeln diskutiert, nämlich:

```
ROCO.CH—CH2—CO                   ROCO.C—CH2—COH
     |      |          und            ||     ||
     CO—CH2—CHCOOR                HOC—CH2—C.COOR
        Ketoform                       Enolform
```

Durch Kombination chemischer und optischer Methoden kommt Hantzsch zu der Ansicht, daß die Enolform die richtige ist. Der Ester gibt nämlich mit Brom in alkoholischer Lösung

---

[1]) Ber. 43, 3052 (1910); 45, 85 (1912); 48, 785, 800, 1407 (1915); s. ferner Gibbs u. Brill, Chem. Zentralbl. 1915, II, S. 392; H. Liebermann, Liebigs Ann. 404, 272 (1914); H. Kauffmann, Ber. 48, 1267 (1915); H. Pauli, Ber. 48, 934, 2010 (1915); Hantzsch, Ber. 48, 1332 (1915).

glatt ein Tetrabromid und seine Absorption ist völlig verschieden von der des C-Dimethylsuccinylobernsteinsäureesters:

```
           CH3
           |
   ROCO . C—CO—CH2
           |     |
        H2C—CO—C . COOR
                 |
                 CH3
```

in dem die Ketoform gleichsam stabilisiert ist. Nun zeigt es sich, daß die Absorptionskurven des Succinylobernsteinsäureesters in allen Lösungsmitteln fast die gleichen sind. Das beweist die Beständigkeit des Enols, das sich dabei nicht in die Ketoform umlagert und wie Acetessigester Keto-Enol-Gleichgewichte bildet. Diese Starrheit der Enolform rührt nach Hantzsch daher, daß hier die Nebenvalenzen von Ketonsauerstoff und Wasserstoff sich so ausgleichen, wie es folgende Formel ausdrückt:

```
        O   CH2 C . OR
       / \  / \ // \\
      H   C     C    O
      :   ||    ||   :
      O   C     C    H
       \\ / \  / \  /
    RO . C    CH2  O
```

und daß eine Nebenvalenzformel mit drei Ringen entsteht. Dieser Ester enthält nun die bei der Salzbildung als Chromophor fungierende Gruppe HO.C=C—CO.OR, die sich in die isomere chromophore Gruppe: $CO.C{=}C{<}^{OH}_{OR}$ umlagern kann. Die gelben und roten Chromosalze des Esters müßten danach die Formeln:

```
     O   CH2 O                             CH3    OR
    / \  / \  / \                       O    / \   /
  Me   C     C   Me                      \\ C    C//C
       ||    ||             bzw.             |    |   \
  O    C     C    O                    MeO   C    C    OMe
   \\ / \   / \  //                       \ //  \  / \\
  RO C    CH2   C OR                   RO  C     CH2   O
```

haben.

Das Oxydationsprodukt des Succinylobernsteinsäureesters, der Dioxyterephthalsäureester $C_6H_2(OH)_2(COOR)_2$, existiert nun an sich schon in einer farblosen, labilen und einer gelben stabilen Form, die ihrerseits wieder gelbe und rote Salze bilden. Der farblose labile Ester hat ein ganz analoges Absorptionsspektrum

wie sein Methylierungsprodukt $C_6H_2(OCH_3)_2(COOR)_2$, bei dem die benzoide Form gleichsam stabilisiert ist. Darum erteilt Hantzsch auch dem farblosen labilen Dioxyterephthalsäureester die Formel:

Für den gelben Äther kämen dann zwei chinoide isomere Formeln in Betracht:

und

monochinoide Formel dichinoide Formel

von denen Hantzsch die monochinoide vorzieht, weil eine para-Bindung bisher unter ähnlichen Bedingungen noch nicht nachgewiesen ist.

Analog wären die Salze durch Ersatz von H durch Me zu formulieren.

Auch beim Studium der chromoisomeren Ammoniumsalze der Pyridin-Chinolin- und besonders der Akridinreihe kommt Hantzsch nach der Diskussion der anderen Möglichkeiten [1]) zu dem Resultat, daß ihre Isomerie durch verschiedene Betätigung von Nebenvalenzen bedingt wird, daß sie einen Fall von Valenzisomerie darstellen, doch wird das von anderer Seite bestritten.

Schon lange hat man bei gewissen Pyridin- und Chinolinsalzen, $C_5H_5N.HX$ und $C_9H_7N.HX$, sowie deren Jodmethylaten, $C_5H_5NCH_3X$ und $C_9H_7NCH_3X$, verschiedenfarbige Modifikationen gefunden [2]). In der Pyridinreihe gibt es farblose und gelbe,

[1]) Ber. 44, 1783, 1801—1803 (1910). — [2]) Claus und H. Decker, Journ. f. prakt. Chem. 39, 305 (1889); H. Decker, Ber. 37, 2939 (1904); Journ. f. prakt. Chem. 79, 342 (1909).

in der Chinolinreihe fast farblose und dunkelgelbe bis orange Modifikationen. Dann entdeckten Hantzsch und H. Leupold[1]) polychrome Salze des Phenyls und N-Methylphenylakridoniums, $C_6H_5 . C\langle{}^{C_6H_4}_{C_6H_4}\rangle N . CH_3$ mit farblosen Anionen, die in Modifikationen von fast allen Farben erhalten werden können.

Die Polychromie zeigt sich bei diesen Salzen im festen Zustand wie in Lösungen. Hantzsch und Schüler haben diese Verhältnisse optisch besonders bei den Akridoniumsalzen studiert. Auf Grund eingehender quantitativer Untersuchungen kommt er zu dem Resultat[2]), daß „alle Akridoniumsalze im gelösten und wohl auch im festen Zustande als Isomeriegleichgewichte der gelben, grünen und roten Salze aufzufassen sind, die nur in gewissen Grenzfällen fast vollständig auf die Seite einer dieser drei Chromoisomeren verschoben sind".

Nach A. Hantzsch ist die Isomerie dieser verschiedenfarbigen Ammoniumsalze dadurch bedingt, daß von den vier am Stickstoff sitzenden Gruppen eine andersartig (schwächer) gebunden ist als die drei übrigen. An dieser andersartig gebundenen Gruppe sitzt nun der Säurerest. Dieser Gedanke läßt sich durch A. Werners Ansicht über die Konstitution der Ammoniumsalze sehr anschaulich zum Ausdruck bringen. Nach Werners Theorie ist z. B. im Salmiak der Stickstoff des Ammoniaks durch Nebenvalenz mit dem Wasserstoff der Salzsäure vereinigt:

$$H_3N \cdots H\text{-}Cl.$$

Analog ist es bei den Ammoniumsalzen. Hat man nun Salze der Formel: $RRRR_1NX$, wobei X ein Säurerest ist, so sind zwei Isomere:

$$RRRN \cdots R_1\text{-}X \quad \text{und} \quad RRR_1N \cdots R\text{-}X$$

denkbar. Ist der eine Rest R oder R_1 noch zu tautomeren Umlagerungen befähigt (z. B. ein Ring, der benzoid und chinoid reagieren kann), so mehren sich die im Sinne der obigen Formeln möglichen Isomeren.

Nach einer Beweisführung, die zum Teil auf Wahrscheinlichkeitsgründen beruht[3]) kommt Hantzsch zu den folgenden Formeln für die farbigen Ammoniumsalze der Pyridin- und Chinolinreihe.

---

[1]) Ber. 42, 68 (1909). — [2]) Ber. 44, 1799 (1911). — [3]) Ebenda, S. 1805.

	Benzoid, farblos, optisch normal	Chinoid, gelb, optisch abnorm
Pyridoniumsalze, C_5H_5NHX	⟨Ring⟩N···H—X ausschließlich bekannt	X—⟨Ring⟩N—H nur in Chloroformlösung des Jodids beständig
Alkylpyridoniumsalze, $C_5H_5NCH_3X$	⟨Ring⟩N···CH_3—X stabil	X—⟨Ring⟩N—CH_3 nur als Jodide in Chloroformlösung beständig
Chinolin und Isochinolinsalze	C_9H_7═N···H—X	X—C_9H_7═N—H

Wegen der Farbigkeit der Akridoniumsalze existieren Meinungsverschiedenheiten zwischen A. Hantzsch[1]) und F. Kehrmann[2]), die zu einer Polemik zwischen beiden Forschern führte. Während Hantzsch sie für chromoisomer erklärt, bestreitet das Kehrmann. Auf die Arbeiten beider Forscher sei darum verwiesen[3]).

Über H. Kauffmanns Erklärung der Chromoisomerie siehe dessen „Valenzlehre", S. 512 ff.

Außer der Chromoisomerie beschreibt Hantzsch noch eine andere, die ihr chemisch ähnlich, optisch aber entgegengesetzt ist. Diese Isomerie nennt er homochrome Isomerie oder kurz „Homochromisomerie"[4]). Chromoisomere unterscheiden sich chemisch kaum oder sehr wenig, wohl aber optisch durch verschiedene Farbe und verschiedene Lichtabsorption. Homochromisomere haben gleiche Farbe, fast gleiche, bisweilen sogar identische Absorptionsspektren und Molekularextinktionen sowie gleiche Molekularrefraktionen. Homochromisomere sind sich auch chemisch sehr ähnlich und sind bisweilen nur durch die Löslichkeit, den Schmelzpunkt usw. charakterisierbar. Auch sie zeigen in Lösungen gleiches Molekulargewicht und können aus diesen Lösungen unverändert wieder erhalten werden.

Als Homochromisomere sieht Hantzsch stereoisomere Chinonoxime, Nitraniline an und vermutet, daß auch andere stereoisomere Oxime und farbige Salze von Dinitrokörpern diese Isomerie zeigen.

---

[1]) Ber. 44, 1783 (1911); 49, 1865, 2169 (1916). — [2]) Ber. 49, 1338 (1916); 50, 24 (1917). — [3]) Ber. 50, 1204 (1917). — [4]) Ber. 43, 1651 (1910).

Am deutlichsten ist die Homochromisomerie ausgebildet beim Methylphenylpikramid:

$$NO_2-C_6H_2(NO_2)_2-N<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}$$

Es entsteht aus Pikrylchlorid und Methylanilin und ist von dunkelroter Farbe. Je nachdem man nun bei der Darstellung Alkohol oder Benzol als Verdünnungsmittel anwendet, entstehen ein niedriger schmelzendes (α-) oder ein höher schmelzendes (β-) Isomeres. Das α-Isomere wird aus alkoholischer Lösung erhalten, schmilzt bei 108° und kristallisiert auch aus Methylalkohol, Eisessig, Äther, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Pyridin in dunkelroten Prismen. Das β-Isomere (aus Benzollösung entstehend) hat einen Schmelzpunkt von 128 bis 129° und kristallisiert ohne Veränderung aus Benzol, Pyridin und Schwefelkohlenstoff.

Beide Homochromisomere sind monomolekular. Das α-Isomere geht beim Umkristallisieren aus Benzol, sowie durch Erhitzen auf 100° glatt und ohne Gewichtsänderung in das β-Isomere über. Das β-Isomere verwandelt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur glatt und ohne Gewichtsänderung in das α-Isomere, ebenso beim Umkristallisieren aus Aceton[1]), Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

Beide Isomere geben im Ultraviolett identische Absorptionsspektren. Die Molekularextinktionen sind innerhalb der Versuchsfehler in den gleichen Medien identisch, die Molekularrefraktionen zeigen nur geringe Verschiedenheiten. Biilmann[2]), der Hantzschs experimentelle Resultate größtenteils bestätigte, fand noch, daß diese α- und β-Isomeren durch Schmelzen und Impfen ineinander verwandelt werden können. Er schloß daraus, daß hier keine neue Art von Isomerie, sondern daß Polymorphie vorliegt. In einer neuen Arbeit kommt aber Hantzsch[3]) zu der Ansicht, daß die beiden Methylphenylpikramide nicht polymorph, sondern isomer sind. Eine Erklärung der Homochromisomerie auf den bisherigen Grundlagen ist zurzeit nicht möglich.

Wie hier, so mehren sich auch bei anderen Körpern die Isomeriefälle, die nicht mehr mit Hilfe unserer alten Struktur- und

[1]) Ber. 44, 835 (1911). — [2]) Ber. 43, 834, 1651, 3153 (1910); siehe dazu Hantzsch, Ber. 44, 2001 (1911). — [3]) Ber. 44, 2007 (1911).

stereochemischen Formeln erklärt werden können. H. Stobbe[1]) fand z. B. beim m-Nitrobenzaldesoxybenzoin,

$$NO_2 . C_6H_4 . CH{=}C(C_6H_5) . COC_6H_5 ,$$

drei gelb gefärbte Isomere von einfacher Molekulargröße. Wir wollen sie mit *A*, *B* und *C* bezeichnen. *A* schmilzt am niedrigsten und unterscheidet sich wesentlich von *B* und *C*. Es gibt zwar dieselben Derivate wie *B* und *C*, aber mit größerer Geschwindigkeit. Seine Lösungen sind optisch, z. B. in bezug auf die Lichtabsorption verschieden von *B* und *C*. Kurz, das ganze chemische und physikalische Verhalten von *A* läßt keinen Zweifel darüber, daß es chemisch isomer mit *B* und *C* ist: Sein Molekül ist in bezug auf die Anordnung der Atome verschieden von *B* und *C*, und vermutlich liegt hier Stereoisomerie im Sinne der Formeln:

$$\begin{array}{c} NO_2 . C_6H_4 . CH \\ \| \\ C_6H_5 . C . COC_6H_5 \\ A \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{c} NO_2C_6H_4 . CH \\ \| \\ C_6H_5CO . CC_6H_5 \\ B \text{ und } C \end{array}$$

vor.

Viel feiner ist der Unterschied zwischen *B* und *C*. Sie können entweder ebenfalls noch feiner chemisch isomer sein, so daß man, ähnlich wie bei den farbigen Körpern, die Nebenvalenzwirkung, Valenzzersplitterung usw. zur Erklärung heranziehen muß. Oder sie können dimorph sein. Mit anderen Worten: Entweder sind die Atome in den Molekülen von *B* und *C* verschieden angeordnet, doch so, daß die eine Anordnung sich überaus leicht in die andere umlagert, z. B. beim Lösen in Lösungsmitteln, beim Schmelzen, Impfen usw. Oder die Atome sind in den Molekülen von *B* und *C* ganz gleich angeordnet, aber die identischen Moleküle lagern sich zu ungleichen Kristallen zusammen.

Um zu entscheiden, ob in solchen Fällen (wie bei *B* und *C*) Isomerie oder Polymorphie (Dimorphie) vorliegt, muß man festzustellen suchen, ob die in Kristallform usw. verschiedenen Individuen auch verschieden bleiben, wenn man sie in den flüssigen (gelösten oder geschmolzenen) oder, wenn möglich, dampfförmigen Zustand überführt.

Zeigt es sich, daß Lösungen oder Schmelzflüsse solcher Körper deutliche Verschiedenheiten in bezug auf Lichtabsorption (Farbigkeit), Refraktion, Viskosität, thermische Nachwirkungen usw.

[1]) Liebigs Ann. **374**, 260 (1910); siehe dort und Ber. **44**, 1481 (1911), auch andere Fälle.

zeigen, so hat man Isomerie (Tautomerie, Gleichgewichts-, Motoisomerie usw.). Sind aber Lösungen und Schmelzflüsse unmittelbar nach der Bereitung und später identisch, so kann auch Polymorphie vorliegen.

Nun gehen die m-Nitrobenzaldesoxybenzoine *B* und *C* mit gleicher oder angenähert gleicher Geschwindigkeit in dieselben Derivate über, ihre Lösungen erwiesen sich unter den bisher gewählten Bedingungen identisch, so daß es zuerst den Anschein hatte, als wären bei *B* und *C* identische Moleküle zu ungleichen Kristallen angeordnet, als läge also Dimorphie vor. Doch fand Stobbe bei nicht absichtlich geimpften Lösungen und bei Schmelzflüssen von *B* und *C* kleine Unterschiede, so daß es nicht ausgeschlossen ist, daß die Moleküle doch ungleich sind und daß Isomerie vorliegt. Man muß dann annehmen, daß sich Moleküle dieser Individuen beim Lösen und Schmelzen mit so großer Geschwindigkeit ineinander umlagern, daß eine Verschiedenheit nur in ganz geringem Maße nachweisbar ist. Man muß in solchen Fällen Lösungen und Schmelzflüsse sofort nach der Auflösung bzw. Schmelzung prüfen, weil es Fälle gibt, wo die Unterschiede in diesen Zuständen schon nach kurzer Zeit verschwinden.

Ein anderes hierher gehöriges Beispiel ist das folgende: Bei der Untersuchung von Nitromethoxystilben, z. B.

$$O_2NC_6H_4 . CH{=}CH . C_6H_4OCH_3$$

4-Nitro-4'-methoxystilben,

$$NC-\langle\ \rangle-CH{=}CH-\langle\ \rangle-OCH_3 \quad (NO_2 \text{ am ersten Ring})$$

2-Nitro-4-cyan-4'-methoxystilben,

$$C_6H_5CO . HN-\langle\ \rangle-CH{=}CH-\langle\ \rangle-OCH_3 \quad (NO_2 \text{ am ersten Ring})$$

4-Benzoylamino-2-Nitro-4'-methoxystilben,

und anderen ähnlichen Verbindungen machten P. Pfeiffer und seine Schüler[1]) die Beobachtung, daß viele dieser Körper in zwei verschiedenen farbigen Modifikationen auftreten, einer gelben und einer orangen. Die orange Form ist bei höherer, die gelbe bei niederer Temperatur beständig, erstere scheidet sich aus

[1]) Ber. 48, 1777 (1915).

Lösungsmitteln über 100° (Essigsäure u. a.) aus. Erhitzt man die gelbe Form auf höhere Temperatur (100° oder darüber), so geht sie in die orange über und schmilzt bei weiterem Erhitzen wie diese. Die Lösungen beider Modifikationen sind in ein- und demselben Lösungsmittel identisch, aber in verschiedenen Lösungsmitteln von verschiedener Farbe. Benzollösungen besitzen die geringste Farbentiefe, etwas tieferfarbig sind die Lösungen in Eisessig und Alkohol, tiefe Farbe zeigen die Lösungen in Trichloressigsäure. Im allgemeinen bewegen sich die Lösungsfarben zwischen grünstichig, gelb und orange.

Die Eigenschaft, je nach der Temperatur gelbe oder orange Verbindungen zu bilden, hängt weder von der Stilbennatur noch von der Methoxylgruppe ab, sondern sie ist für ungesättigte aromatische Nitrokörper überhaupt charakteristisch. Die Methoxylgruppe erhöht nur die bathochrome Wirkung.

Analog wie ungesättigte Ketone mit starken Säuren und Metallsalzen farbige Molekülverbindungen geben, tun dies auch die Nitromethoxystilbene, und Pfeiffer und seine Schüler konnten z. B. aus dem gelben 4-Cyan-2-Nitro-4'-methoxystilben folgende Zinnchloridverbindung:

$$[NC \, . \, C_6H_3(NO_2) \, . \, CH{=}CH \, . \, C_6H_4OCH_3]_2SnCl_4,$$

die orangefarbig war, isolieren, eine Verbindung, die in ihren Eigenschaften und ihrer Zusammensetzung an die oben besprochenen Halochromieverbindungen erinnert. Nun gelang es, aus der gelben Benzollösung des gleichen Stilbens ein gelbes Benzoladditionsprodukt (Solvat) der Formel

$$[NC \, . \, C_6H_3(NO_2) \, . \, CH{=}CH \, . \, C_6H_4OCH_3]_2C_6H_6$$

zu gewinnen. Als nun aus diesen Additionsprodukten die Stilbene wieder zurückgewonnen wurden, entstand aus dem gelben Benzoladditionsprodukt das orangefarbige Stilben und aus dem orangefarbigen Zinnchloriddoppelsalz ein orangestichiggelbes Stilben. Offenbar liegt also der gelben Benzolverbindung die orangefarbige und der orangefarbigen Zinnchloridverbindung die gelbe Modifikation des Stilbens zugrunde.

Analog gab das Benzoylamino-nitro-methoxystilben mit Essigsäure eine gelbe, mit Trichloressigsäure eine orangefarbige Additionsverbindung, die bei der Zersetzung je wieder das andersfarbige (orange und gelbe) Stilben lieferten. Wir haben also das merkwürdige Resultat, daß zu den gelben Molekülverbindungen die

orangen, zu den orangen Molekülverbindungen die gelben Formen der freien Stilbene gehören. Dies Resultat schließt eine naheliegende Annahme aus. Da die gelben und orangefarbenen Stilbene identische Lösungen geben, so könnte man glauben, daß in diesen Lösungen die beiden Modifikationen zu einem Gleichgewicht ineinander umgewandelt werden, das je nach dem Lösungsmittel bald mehr zugunsten der gelben, bald mehr zugunsten der orangen Modifikation liegt. Dann wäre aber die naheliegendste Annahme die, daß z. B. in der gelben Benzollösung auch die gelbe Modifikation vorhanden wäre. Wir sahen aber oben, daß aus dem gelben Benzoladditionsprodukt die orange Modifikation bei der Zersetzung entstand.

Aus diesem Grunde glaubt Pfeiffer, daß die orangen und gelben Modifikationen der Nitro- usw.-Stilbene nicht durch normale Isomerie erklärt werden können. Er nimmt vielmehr an, daß beiden Modifikationen nur eine einzige Strukturformel zukommt und daß sie im Verhältnis der Polymorphie zueinander stehen. Die verschiedene Farbigkeit erklärt sich dann als eine Halochromieerscheinung. Wie bei der Addition von Säure oder Metallsalz an Ketone der Ketonsauerstoff durch Freiwerden von Affinität am Ketonsauerstoff ungesättigter und dadurch stärker chromophor wird:

$$R_2C{=}O + HX = R_2\underset{\downarrow}{C}{=}O \cdots HX \quad \text{bzw.} \quad R_2C{=}O + MeX_n = R_2\underset{\downarrow}{C}{=}O \cdots MeX_n,$$

werden in den tieferfarbigen Lösungen der ungesättigten Nitrostilbene analoge Molekularverbindungen vorhanden sein, in denen der Nitrostickstoff ungesättigter ist und die darum tiefere Farbe haben, was in den allgemeinen Formeln:

$$R\underset{\downarrow}{N}O_2 \cdots SnCl_4, \quad R.\underset{\downarrow}{N}O_2 \cdots HOCO.CCl_3$$

zum Ausdruck kommt.

Eine Erklärung der verschiedenfarbigen festen Nitro- usw. Stilbene gelang nun P. Pfeiffer auf Grund seiner Auffassung über den Aufbau der Kristalle[1]). Danach sind im Anschluß an die Resultate von v. Laue und W. L. sowie W. H. Bragg die Kristalle nichts anderes als hochmolekulare Molekülverbindungen, die sich nach den Gesetzen der Koordinationslehre gewöhnlicher

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 92, 376 (1916).

Molekülverbindungen aufbauen. Danach wird der Zusammenhang der Atome und Atomgruppen in den Kristallen durch die Betätigung von Haupt- und Nebenvalenzen bedingt. Nun sind die Nitromethoxystilbene einerseits aromatische Nitrokörper, andererseits Phenoläther. Es können sich aber aromatische Nitrokörper u. a. auch mit Phenoläthern zu farbigen Molekülverbindungen dadurch vereinigen, daß Nebenvalenzen der Nitrogruppe durch Nebenvalenzen ungesättigter Kohlenstoffatome koordinativ abgesättigt werden. Stellt man sich nun vor, daß die Kristalle der Nitromethoxystilbene in der Weise gleichmäßig aus Einzelmolekülen aufgebaut sind, daß die Nitrogruppe eines Stilbenmoleküls an ein ungesättigtes Kohlenstoffatom eines zweiten Moleküls koordinativ gebunden ist, so liegen in den Kristallen farbige Molekülverbindungen nach Art der farbigen Verbindungen von Nitrokörpern mit Phenoläthern vor. Einen solchen Aufbau schreibt *Pfeiffer* den tieferfarbigen, also orangen Kristallen der Nitromethoxystilbene zu, wobei, wie in Lösung durch die Nebenvalenzabsättigung, die freie Valenz des Stickstoffs und damit der energetische Zustand des ganzen Moleküls verändert wird (siehe obige Formeln). Die gelben Nitromethoxystilbenkristalle denkt *Pfeiffer* sich so entstanden, daß bei ihnen die einzelnen Moleküle statt nach den Regeln der Halochromieverbindungen nach Art lockerer Polymerisation (wie bei Nitrosokörper, Butadiënen u. a.) erfolgt, indem sich *gleiche* Gruppen der einzelnen Moleküle mehr oder weniger vollständig gegeneinander absättigen. Eine solche Verankerung der Moleküle würde keine Farbvertiefung, eher eine Farberhöhung hervorrufen.

Vielleicht gelingt es auf Grund dieser Anschauungen auch, die polymorphen Körper und die Übergangszustände zwischen Isomerie und Polymorphie dem Verständnis näher zu bringen.

Kurz sei dann noch auf den Einfluß der neueren Ansichten über Farbe und chemische Konstitution auf die Farbstoffe der *Indigogruppe* und auf die sogenannten *Beizenfarbstoffe* hingewiesen. In der von *Baeyer* aufgestellten Formel des Indigos:

```
          NH      NH
   /\    /  \    /  \    /\
  |  ||      C==C      ||  |
   \/    \  /    \  /    \/
          CO      CO
```

galt bisher als Chromophor die konjugierte Gruppierung –CO–C=C–CO–, die durch das Auxochrom NH verstärkt, den Farbstoffcharakter bedingen sollte. Diese Formel entspricht nicht mehr den neueren Farbstofftheorien, und M. Claaß[1]) hat eine andere aufgestellt, die der Ausgangspunkt einer neuen Entwickelung geworden ist. Claaß fand, daß, wenn man in obigem Molekül die CO-Gruppe durch die SO-Gruppe ersetzt, die Farbeigenschaften voll erhalten bleiben, obwohl die Thioxylgruppe sonst keine chromophoren Eigenschaften besitzt und C=C allein als Chromophor nicht in Betracht kommen kann. Claaß nahm darum an, daß die Gruppen CO und SO mit der NH-Gruppe in die Beziehung innerer Salzbildung treten und daß der Benzolkern gleichzeitig o-chinoide Konstitution erhält. Er stellte darum für Indigo die neue Formel:

NH NH
O C=C O
C C

auf, bei der der Chromophor die chinoide Gruppierung:

NH
O C=
C

ist und für die er eine Reihe von Beweisen bringt. Thioindigo war analog konstituiert und enthielt statt der NH-Gruppe ein S-Atom.

J. Lifschitz und A. Lourié[2]) fanden nun durch spektroskopische Studien, daß die Formel von Claaß einer Abänderung bedürfe. Das Absorptionsspektrum des Indigos ist optisch chinoiden Körpern durchaus unähnlich. Darum vermeidet es Lifschitz, im Indigomolekül eine chinoide Gruppierung anzunehmen. Der Absorptionstypus der Indigofarbstoffe gleicht vielmehr den Halochromen und chemisch steht damit u. a. das Verhalten des Indigos und Thioindigos usw. gegen Schwefelsäure, Chloroformzinntetrachlorid usw. in Übereinstimmung. Die beiden Forscher fanden, daß die gesamte Veränderung des Indigospektrums durch Schwefelsäure typisch der bei halochromen Ketonen ähnelt. Sie nehmen

[1]) Ber. 49, 2079 (1916). — [2]) Ber. 50, 897 (1917).

darum Halochromie im Sinne der Pfeifferschen Theorie an und bringen sie durch folgende Formelanalogie zur Anschauung:

$$\text{NH} \quad \ce{C6H4 <(NH)(C=O \cdots HX)> C=C<} \quad \text{entspr.} \quad \ce{C6H5-C(=O \cdots HX)-CH=CH.C6H5}$$

Benzalacetophenon.

Im Indigo selbst findet die Nebenvalenzabsättigung im Sinne folgender Formel statt:

$$\ce{C6H4 <(NH)(C=O)> C=C <(HN)(O=C)> C6H4}$$

Diese Formel erklärt das optische Verhalten des Indigos und zudem das chemische ebenso wie die Claaßsche.

Eine wichtige Gruppe organischer Farbstoffe sind die, welche wie Alizarin mit Metalloxyden z. B. des Al, Fe, Cr, Cu, Sn, Ca u. a. farbige, salzartige, unlösliche Verbindungen, sogenannte „Farblacke" oder kurz „Lacke"[1]) bilden. Gewöhnlich färbt man mit ihnen so, daß man Wolle oder Baumwolle erst mit den entsprechenden Metallsalzen behandelt („beizt", wie der technische Ausdruck lautet) und dann den Farbstoff darauf einwirken läßt. Dann bildet sich der Farblack meist in einer sehr beständigen Form auf der Faser. Für diese auf gebeizter Faser ziehenden, oder wie man sie darum auch kurz nennt „Beizenfarbstoffe" hat man schon früh Gesetzmäßigkeiten gefunden. Es zeigte sich nämlich bald, daß organische Stoffe eine ganz bestimmte Konstitution haben müssen, wenn sie Lacke bilden, also als Beizenfarbstoffe wirken sollen. Von den Oxyanthrachinonen z. B. erwiesen sich nur diejenigen als beizenziehend, welche, wie Alizarin, zwei Hydroxylgruppen in o-Stellung enthielten (Regel von Liebermann und St. von Kostanecki[2]). R. Möhlau und F. Steimmig[3]) fanden später, daß auch Monooxyanthrachinone und überhaupt hydroxylierte aromatische Verbindungen Beizenfarbstoffe sind, wenn

[1]) Diese Farblacke sind nicht mit sogenannten Lackfarben oder Lackfirnissen zu verwechseln. — [2]) Liebigs Ann. 240, 245 (1887). — [3]) Zeitschr. f. Farben- u. Textilchemie 3, 358 (1904).

sie die Hydroxylgruppe in benachbarter Stellung (o- oder peri-Stellung) zum Chromophor CO haben. Schon früher hatte von Kostanecki gezeigt, daß auch andere Atomkombinationen wie Isonitrosoketone bei analoger Stellung der Isonitroso- und Ketongruppe Farblacke bilden, und solche Fälle mehrten sich in der Folge. L. Tschugaeff[1]) machte nun 1907 darauf aufmerksam, daß bei Isonitrosoketonen beizenziehende Eigenschaften beobachtet werden, wenn die Möglichkeit vorliegt, zyklische salzartige Verbindungen zu bilden, z. B.:

$$\begin{array}{l} R.C{=}N{-}O\diagdown \\ \quad\;| \qquad\qquad\; \rangle Me. \\ R.C{=}O\cdots\diagup \end{array}$$

Nach seiner Ansicht sind Lacke Komplexverbindungen zyklischer Struktur, deren Beständigkeitsgrad wenigstens zum Teil mit dem Vorhandensein fünfgliedriger Ringe im Molekül in Beziehung steht.

Dadurch angeregt, untersuchte A. Werner[2]) eine größere Anzahl organischer Verbindungen, die sogenannte innere Metallkomplexsalze der allgemeinen Formel

$$HC\begin{cases} \overset{R}{C}{=}O\cdots \\ \underset{R}{C}{-}O \end{cases}\rangle Me$$

zu bilden vermögen, d. h. Salze mit intramolekularem Valenzausgleich, bei denen also das Metallatom gleichzeitig durch Haupt- und Nebenvalenzen im gleichen Molekül gebunden wird. Dabei zeigte es sich beim Benzoylaceton, Dibenzoylmethan, Anisoylbenzoylmethan, ferner wie P. Pfeiffer[3]) nachwies, allgemein bei Oxyketonen und Oxychinonen u. a., daß ihre inneren Metallkomplexsalze Farbbeizen sind, und analog war es mit den Amidoximen und Hydroxamsäuren. Ihre inneren Komplexsalze der Formeln:

$$RC\begin{cases} NH{-}O \\ NH\cdots \end{cases}\rangle Me \text{ oder } RC\begin{cases} N{-}O \\ NH_2\cdots \end{cases}\rangle Me \text{ bzw. } RC\begin{cases} NH{-}O \\ O\cdots \end{cases}\rangle Me$$

sind farbig und haben ebenfalls Beizeigenschaften.

Allgemein fand Werner, daß die Eigenschaft einer chemischen Verbindung auf Beizen zu ziehen geknüpft ist an die Eigenschaft

---

[1]) Ber. 40, 3146 (1887); 22, 1347 (1889). — [2]) Ber. 41, 1062 (1908) sowie „Neuere Anschauungen usw.“, 3. Aufl., S. 247. — [3]) Ber. 44, 2653 (1911); Liebigs Ann. 398, 138 (1913).

derselben, innere Metallkomplexe zu bilden, und seine „Beizentheorie“ gipfelt in den Worten: „**Beizenziehende Farbstoffe sind konstitutionell dadurch charakterisiert, daß sich (in ihrem Molekül) eine salzbildende und eine zur Erzeugung einer koordinativen Bindung mit dem Metallatom befähigte Gruppe in solcher Stellung befinden, daß ein inneres Metallkomplexsalz entstehen kann**“.

Diese Wernersche Theorie hat inzwischen mehrfach Bestätigungen und Ergänzungen erfahren[1]. Neuerdings hat nun R. Möhlau[2]) gezeigt, daß auch einwertige Phenole komplizierter (α- und β-Anthrol) und mehrwertige Phenole einfacher und komplizierter Zusammensetzung die Eigenschaften beizenziehender Farbstoffe besitzen.

Endlich sei auch noch auf eine physikalische Erklärung der Absorptionserscheinungen hingewiesen, die in der Hauptsache von J. Stark herrührt.

Die Valenzelektronen sind, wie wir wissen, nach Starks Ansicht die Zentren der Lichtemission und -Absorption in den Bandenspektren. Wird ein Valenzelektron teilweise aus einem positiven Atomrest losgelöst und wieder angelagert, so wird kinetische Energie der Elektronen in elektromagnetische Strahlungsenergie verwandelt.

Aus Berechnungen, die hier nicht wiedergegeben werden können, ergibt es sich, daß die ungesättigten Valenzelektronen im unzugänglichen Ultraviolett liegen, die gesättigten dagegen im Ultrarot. Bei den gelockerten Valenzelektronen ergab aber die Berechnung, daß die Bandenspektra, die sie erzeugen, vermutlich unterhalb 0,0007 mm liegen. Benzol muß deshalb gelockerte Valenzelektronen am Kohlenstoff haben, und ebenso haben die Chromophore gelockerte Valenzelektronen (sie seien mit kleinen Kreisen bezeichnet) an ihren Atomen, z. B.

$$NO_2 = N\begin{cases} O—\circ \\ O—\circ \end{cases} \quad \text{oder} \quad \underset{\circ}{\overset{|}{N}}\begin{cases} O—\circ \\ O—\circ \end{cases}\,[3]$$

$$NO = \underset{\circ}{\overset{}{N}}—\underset{\circ}{O}; \quad -N{=}N- = \underset{\circ}{N}—\underset{\circ}{N} \text{ usw.}$$

---

[1]) Siehe die schönen Arbeiten von R. Scholl, Ber. 51, 1420 (1918); 52, 565 (1919); siehe auch O. Baudisch, Ber. 51, 1058 (1918). — [2]) Ber. 52, 1730 (1918). — [3]) Die dicken Striche bezeichnen die normalen Bindungen, —o die gelockerten Valenzelektronen. Siehe Ley, S. 75.

Durch Substitution solcher Gruppen im Benzolkern oder durch direkte Vereinigung mehrerer Chromophore wird nun die Lockerung der Valenzelektronen verändert, und wenn sie vergrößert wird, erfolgt spektralanalytisch eine Verschiebung der selektiven Absorption nach Rot. Damit ist auf dem Prinzip der alten Chromophortheorie eine Erklärung der Absorptionserscheinungen mit der Elektronentheorie gegeben [1]).

XV.

Theorie der Indikatoren [2]).

In der Zeit des Ausbaues der Ionentheorie hatte Wilh. Ostwald [3]) seine bekannte Untersuchung über die Farbe der Ionen ausgeführt. Danach nahm man an, daß ein Ion eine besondere, für es charakteristische Lichtabsorption besitzt. Auf Grund hiervon stellte Ostwald [4]) eine neue Theorie der Indikatoren auf. Ein Indikator ist nach ihm ein Farbstoff, der einmal den Charakter einer schwachen Säure oder Base hat und dessen Ion andererseits eine andere Farbe hat, als das nicht dissoziierte Molekül. Phenolphthalein z. B. wurde danach in nicht dissoziiertem Zustande als farblos angenommen, sein organisches Ion sollte aber eine intensiv rote Farbe haben. Diese tritt hervor, wenn aus der nicht merklich dissoziierten freien Phenolphthaleinsäure ein leicht dissoziierbares Salz entsteht.

Später hat J. Stieglitz [5]) die Ansicht ausgesprochen, daß der Farbenumschlag der Indikatoren nicht auf einer bloßen Spaltung eines undissoziierten Moleküls in Ionen beruhen könne, sondern auf eine intramolekulare Umlagerung zurückzuführen

---

[1]) Vgl. Genaueres H. Ley, Farbe und Konstitution, S. 68 ff. — [2]) Vgl. aus der neueren Literatur besonders A. Thiel: „Die Anwendung neuerer Ergebnisse der Indikatorenforschung zu quantitativen Studien", Sitzungsber. der Gesellsch. zur Beförd. der ges. Naturwissensch. zu Marburg 1912, Nr. 6; ferner Niels Bjerrum, „Die Theorie der alkalimetrischen und azidimetrischen Titrierungen". Stuttgart, Encke, 1914; R. Weinland, Maßanalyse, Tübingen 1919, S. 15; Acree u. Brightmann, Zentralbl. **1919**, 840; Grünhut, Zeitschr. f. Elektrochem. **25**, 184 (1919). — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. **9**, 579 (1892). — [4]) Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie 1894, S. 104. — [5]) Journ. Amer. Chem. Soc. **25**, 112 (1903); siehe auch R. Kremann, Zeitschr. f. anorg. Chem. **33**, 87 (1903); Bredig, ebend. **34**, 202 (1903), und Veley, Zeitschr. f. phys. Chem. **57**, 148 (1906).

sei. Nach Stieglitz hat das Natriumsalz des Phenolphthaleins die chinoide Konstitution:

$$O{=}C_6H_4{=}C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4COONa}$$

während dem freien Phenolphthalein eine laktonartige Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4{-}C{<}^{C_6H_4OH}_{C_6H_4OH} \\ |\qquad\;\; | \\ CO{-}{-}O \end{array}$$

zukommt.

Analog sollte in der roten Lösung der freien Säure des Methylorange eine Verbindung der chinonartigen Konstitution:

$$\underline{O.SO_2.C_6H_4.NH.N{=}C_6H_4{=}N}(CH_3)_2$$

in der alkalischen ein wahrer Azokörper, z. B.:

$$NaOSO_2.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4N(CH_3)_2.HOH$$

von gelber Farbe vorliegen.

Hantzsch, der schon ähnliche Ansichten ausgesprochen hatte wie Stieglitz, trat dieser Frage näher, nachdem er die Grundlagen seiner Chromo-Isomerie entwickelt hatte: Jedes Auftreten oder jede Veränderung der Körperfarbe bei der Bildung von Salzen (mit farblosen Metallatomen) ist auf intramolekulare Umlagerung zurückzuführen. Die experimentellen Voraussetzungen dieses Satzes trafen in hervorragendem Maße bei den Indikatoren zu. Darum unterwarf Hantzsch alle diejenigen Ansichten über die Indikatoren, welche eine intramolekulare Umlagerung bei den Farbenumschlägen nicht annehmen, einer kritischen Prüfung. Vom Standpunkte des Chemikers schien ihm die Theorie der Indikatoren auf Grund der Ionisation bereits höchst unwahrscheinlich: „1. weil alle konstitutiv unveränderlichen farblosen Säuren und Salze stets farblose Ionen bilden, und ebenso nur die schon im undissoziierten Zustande farbigen echten Säuren auch farbige Ionen erzeugen, weil also die Körperfarbe unabhängig vom Vorhandensein oder Nichtvorhandensein von Ionen ist; 2. weil zahlreiche an sich farblose Verbindungen (Dinitroäthan, Nitroform, Violursäure, Äthylnitrolsäure u. a.), welche farbige Salze und Ionen erzeugen, als Pseudosäuren erwiesen worden sind, womit indirekt bereits die Entstehung farbiger Salze auf eine intramolekulare Umlagerung zurückgeführt worden ist[1]).

[1]) Ber. 39, 1090 (1906).

Hantzsch glaubte darum zuerst, daß die Entstehung oder Veränderung der Farbe bei den Indikatoren auf intramolekularer Umlagerung beruhe. Diese werde z. B. durch den Einfluß positiver Metalle hervorgerufen, die eine chromophore (chinoide) negative Atomgruppierung erzeugen. Die Bildung der Ionen sei dann erst ein sekundärer Vorgang, und diese Ionen wären gefärbt, weil bereits das undissoziierte Salz, aus dem sie entstehen, farbig ist. In der Tat sind z. B. die Phenolphthaleinsalze im festen (also undissoziierten) Zustande farbig. Die Geschwindigkeit dieser Umlagerungen mußte dabei von der Größenordnung der Ionenreaktionen angenommen werden, und nur Körper, die diese Eigenschaft haben, konnten als Indikatoren brauchbar sein. In dieser Allgemeinheit konnte Hantzsch indessen die sogenannte Umlagerungstheorie der Indikatoren nicht aufrecht erhalten. Beim Phenolphthalein gilt sie, aber bei den sogenannten Azoindikatoren Methylorange (Helianthin), Methylrot, Kongo u. a. hat Hantzsch sie durch eine neue ersetzt.

Die Umlagerungstheorie der Indikatoren setzt somit voraus, daß diese Substanzen tautomer reagierende Verbindungen sind. Bewiesen wäre das offenbar dann, wenn es gelänge, nachzuweisen, daß das Phenolphthalein z. B. zwei Reihen von isomeren Salzen bildet, farbige und farblose, die der laktoiden und chinoiden Formel entsprächen, wie:

$$\begin{array}{l} C_6H_4-CO \\ \;| \qquad\;\; | \\ \;C \;\text{——}\; O \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4OH \quad C_6H_4ONa \end{array} \qquad \text{und} \qquad \begin{array}{l} C_6H_4 . COONa \\ \;| \\ \;C{=}C_6H_4{=}O \\ \diagup \\ C_6H_4OH \end{array}$$

und daß man die eine in die andere verwandeln kann.

Das ist bei den Salzen bisher noch nicht gelungen, wohl aber hat man neuerdings isomere Äther des Phenolphthaleins von den erforderlichen Eigenschaften gewonnen.

Schon Green und King[1]) erhielten aus dem farblosen Phenolphthalein einen farbigen Methylester, dem sie die Formel:

$$CH_3OCOC_6H_4 . C \begin{array}{l} \diagup C_6H_4{=}O \\ \diagdown C_6H_4OH \end{array}$$

[1]) Ber. 39, 2365 (1906).

erteilten. H. Meyer[1]) hat dann aber Zweifel an der Existenz dieses Esters geäußert, die bald darauf von Hantzsch und K. H. Meyer[2]) zerstreut wurden, da sie Green und Kings Resultate bestätigten.

R. Meyer und Marx[3]) hatten aus dem Silbersalz des Tetrabromphenolphthaleins nach der Methode von Hantzsch und Gorke mit Jodäthyl einen intensiv gelb gefärbten Diäthylester erhalten, der sich leicht in das farblose Isomere umwandelte. Hier hat man somit zwei Isomere von den geforderten Eigenschaften, und Meyer und Marx erteilten ihnen die Formeln laktoider und chinoider Körper:

$C_2H_5OCOC_6H_4C$ (Br, =O, Br; Br, $-OC_2H_5$, Br) und $\overset{CO—O}{C_6H_4—C}$ (Br, $-OC_2H_5$, Br; Br, $-OC_2H_5$, Br)

gelb (chinoid) farblos (laktoid)

Bald zeigten dieselben Forscher[4]), daß auch aus Phenolphthalein zwei den obigen Estern analoge erhalten werden können. Auch hier ist der gelbe, chinoide höchst labil und lagert sich schon beim Umkristallisieren in den farblosen stabilen um.

Damit ist die tautomere Natur des Phenolphthaleins sicher erwiesen und der Umlagerungstheorie auch hier eine experimentelle Basis geschaffen. Wie erklärt sich nun aber im Lichte der Umlagerungstheorie das Farbloswerden einer roten Phenolphthaleinlösung durch konzentriertes Alkali? Auf diese Frage erhielten Hantzsch und K. H. Meyer durch ein Experiment Antwort. Bei der Beobachtung der Leitfähigkeit zeigte es sich, daß die Entfärbung einer Phenolphthaleinlösung durch konzentriertes Alkali ein Zeitphänomen ist, daß also auch hier eine Umlagerung des Moleküls erfolgen muß, und zwar aus der chinoiden in die laktoide Form. Hantzsch formuliert diesen Vorgang nach Baeyer wie folgt:

$$\begin{matrix} NaOCO.C_6H_4 \\ NaOC_6H_4 \end{matrix}\!\!>C{=}C_6H_4{=}O + NaOH = \begin{matrix} NaOCOC_6H_4 \\ NaOC_6H_4 \end{matrix}\!\!>C<\!\!\begin{matrix} C_6H_4ONa \\ OH \end{matrix}$$

[1]) Ber. 40, 2431 (1907). — [2]) Ebenda, S. 3480. — [3]) Ebenda, S. 1414. — [4]) Ebenda, S. 3603.

Im Sinne der Umlagerungstheorie ist somit die Wirkung des Phenolphthaleins als Indikator folgendermaßen darzustellen: dem farblosen Körper kommt die Formel:

$$\begin{array}{c} C_6H_4CO \\ | \quad\; | \\ C — O \\ \diagup \quad \diagdown \\ C_6H_4OH \quad C_6H_4OH \end{array}$$

zu. In alkalischer Lösung wandelt es sich unter Umlagerung in ein chinoides Salz, z. B.

$$NaOCOC_6H_4 . C \begin{cases} C_6H_4{=}O \\ C_6H_4ONa \end{cases}$$

um, das die bekannte rote Farbe hat. Dies rote Salz erleidet dann in wässeriger Lösung elektrolytische Dissoziation.

Die Unzulänglichkeit der Ionentheorie der Indikatoren hat auch schon früher Vorländer dargetan, als er die Farbenveränderungen des Aminoazobenzols studierte [1]. Wenn die intensiv violettrote Farbe der sauren Lösungen des Aminoazobenzols nur auf der Bildung des Ions $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4NH_3^{\cdot}$ beruht, so sollte auch das Ion des Trimethylammoniumazobenzols:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4N(CH_3)_3^{\cdot}$$

von ähnlich intensiver Farbe sein. Tatsächlich sind die letzteren Salze aber kaum andersfarbig als Azobenzol. Mit der Ionenbildung allein kann also die Farbe nicht zusammenhängen.

So fand denn auch Hantzsch [2], daß die Salze aus Aminoazobenzolen je nach den Reaktionsbedingungen, der Natur der Säure und Base in zwei leicht ineinander überführbaren, aber doch scharf gesonderten isomeren Reihen existieren:

1. Orangefarbige echte Azosalze: $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4NR_2HX$ (z. B. $C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4N(CH_3)_3X$ mit azobenzolartigem Spektrum).
2. Violette, chinoide Salze $C_6H_5 . NH . N . C_6H_4 . NR_2X$ (mit chinoidem Bandenspektrum).

Im Sinne der Umlagerungstheorie glaubte man nun, daß die orangefarbigen alkalischen Lösungen echte Azosalze sind, z. B.

---

[1]) Ber. 36, 1485 (1903); Liebigs Ann. 320, 116 (1902). — [2]) Chem.-Ztg. 1907, S. 59 und Ber. 41, 1187 (1908).

$(CH_3)_2N.C_6H_4.N{=}N.C_6H_4.SO_3Na$, die des freien violetten Farbstoffes aber ein inneres chinoides Salz enthalten:

$$(CH_3)_2\overline{N.C_6H_4.N.NH.C_6H_4SO_2O}.$$

Diese Ansicht im Sinne der Umlagerungstheorie hat sich indessen nicht halten lassen. Hantzsch[1] fand nämlich, daß gelbes Helianthin (und andere ähnliche Azofarbstoffe) aus optischen Gründen (Analogien im Spektrum) ebenfalls echt chinoide und keine azoiden Körper sein müssen. Gelbe und rote Helianthine sind vielmehr strukturidentisch, und ihre Chromoisomerie drückt Hantzsch durch folgende Nebenvalenzformeln aus:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.N{=}\langle\,\rangle{=}N{-}CH_3 \\ |\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots \\ SO_3.O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CH_3 \end{array}$$

gelbes Helianthin

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH.N{=}\langle\,\rangle{\cdots}N{<}^{CH_3}_{CH_3} \\ |\qquad\qquad\qquad\qquad\ \ | \\ SO_3.O{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-} \end{array}$$

rotes Helianthin

Der Farbenumschlag des Helianthins beruht darum nicht auf dem Übergang der orangegelben azoiden in die roten chinoiden Salze, sondern auf der Umlagerung zweier valenzisomerer chinoider Verbindungen ineinander. So stellt man jetzt den Vorgang bei der Titration folgendermaßen dar: In alkalischer Lösung ist das gelbe Natriumsalz, das eigentliche Methylorange von der Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{-}N{=}\langle\,\rangle{=}N.CH_3 \\ |\qquad\ \ |\qquad\qquad\qquad \vdots \\ SO_3Na\ \llcorner{-}{-}{-}{-}{-}{-}CH_3 \end{array}$$

vorhanden. Auf Zusatz von Säure wird das Alkali abgestumpft und zuerst die ihm entsprechende freie Säure:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.N{-}N{=}\langle\,\rangle{=}N.CH_3 \\ |\qquad\ \ |\qquad\qquad\qquad \vdots \\ SO_3H\ \llcorner{-}{-}{-}{-}{-}{-}CH_3 \end{array}$$

gebildet. Diese lagert sich aber sofort zum obigen gelben inneren Salz um, indem der Wasserstoff wandert:

$$\begin{array}{l} C_6H_4.NH{-}N{=}\langle\,\rangle{=}N.CH_3 \\ |\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \vdots \\ SO_3{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}{-}CH_3 \end{array}$$

[1]) Ber. 46, 1587 (1913); 48, 158 (1915).

Auf weiteren Zusatz von Säure, also Wasserstoffion, lagert sich diese Verbindung in ihr rotes Valenzisomeres:

$$C_6H_4.NH\!-\!N{=}\langle C_6H_4 \rangle{=}N{<}^{CH_3}_{CH_3} \quad (SO_3 \text{ an } C_6H_4 \text{ und Ring gebunden})$$

um, das dann beim Überschuß von z. B. Salzsäure in das ebenfalls rote salzsaure Salz:

$$C_6H_4.NH.N{=}\langle C_6H_4 \rangle{=}N{<}^{CH_3}_{CH_3} \quad (SO_3H;\ Cl)$$

übergeht. In der Übersicht gestaltet sich also der Vorgang bei der Titration von alkalisch auf sauer beim Methylorange bzw. Helianthin folgendermaßen:

$$C_6H_4.N\!-\!N{=}\langle C_6H_4 \rangle{=}N.CH_3 \quad (SO_3Na \ldots CH_3)$$

gelbes Methylorange

$$\rightarrow \left(C_6H_4\!-\!N\!-\!N{=}\langle C_6H_4 \rangle{=}N.CH_3 \quad (SO_3H \ldots CH_3) \right)$$

gelbe unbeständige Säure

$$\rightarrow C_6H_4.NH.N{=}\langle C_6H_4 \rangle{=}N.CH_3 \quad (SO_3 \ldots CH_3)$$

gelbes Helianthin

$$\rightarrow C_6H_4.NH.N{=}\langle C_6H_4 \rangle{=}N{<}^{CH_3}_{CH_3} \quad (SO_3 \text{ an Ring gebunden})$$

rotes Helianthin

$$\downarrow$$

$$C_6H_4.NH.N{=}\langle C_6H_4 \rangle{=}N{<}^{CH_3}_{CH_3} \quad (SO_3H;\ Cl)$$

rotes Chlorhydrat

Der Farbenumschlag in Lösung beruht also darauf, daß das rote Helianthin sich aus dem gelben beim Auftreten freier Säure (Wasserstoffionen) bildet. Mit wachsender Konzentration der Wasserstoffionen verschiebt sich das Gleichgewicht:

$$\text{gelbes Helianthin} \rightleftarrows \text{rotes Helianthin}$$

nach der rechten Seite hin, mit abnehmender nach der linken. Während rotes Helianthin säurestabil ist, braucht man aber gelbes Helianthin nicht als alkalistabil anzunehmen. Die Existenz des gelben Helianthins wird nach Hantzsch nicht positiv bedingt durch die Anwesenheit von Hydroxylion, sondern negativ, durch die Abwesenheit von Wasserstoffion. Die in einer orangefarbigen wässerigen Helianthinlösung vorhandene, der sauren Reaktion entsprechende Menge von rotem Helianthin wird beim Zusatz von

Alkali nicht deshalb zu gelbem Helianthin, weil Hydroxylionen hinzukamen, sondern deshalb, weil die vorhandenen Wasserstoffionen beseitigt wurden. In einer wasserfreien Lösung von Essigsäure in Alkohol bleibt aber Helianthin trotz der Säure gelb, weil keine Wasserstoffionen, die es umwandeln, vorhanden sind. Man sieht daraus, wie wichtig es ist, mit Helianthin nur in wässeriger, nicht in alkoholhaltiger Lösung zu titrieren. Es darf also der Farbenumschlag beim Helianthin nicht mehr im Sinne der früheren Theorie gedeutet werden, daß Helianthin an sich gelb sei, aber rote Ionen bilde.

Wo. Ostwald hat dann noch eine Ansicht geäußert[1]), nach der die Farbumschläge der Indikatoren durch Änderung des Dispersionsgrades bedingt oder mitbedingt werden. Doch fand Hantzsch[2]), daß reines Helianthin und Methylorange in ihren wässerigen Lösungen optisch leer, also nicht kolloid sind.

XVI.

Fluoreszenz und chemische Konstitution[3]).

Fluoreszierende Stoffe sind solche, welche unter dem Einfluß des Lichtes selbstleuchtend werden. Das Selbstleuchten rührt davon her, daß einfallende Lichtstrahlen in solche von anderer Wellenlänge umgewandelt werden. Die Erscheinung der Fluoreszenz ist an keinen bestimmten Aggregatzustand gebunden: Sowohl feste als auch flüssige und gasförmige Stoffe (z. B. Jod-, Natriumdampf) zeigen Fluoreszenz.

Für die Fluoreszenzerscheinungen gilt vor allem ein wichtiges physikalisches Gesetz: Jeder die Fluoreszenz erregende Strahl wird absorbiert. Ein fluoreszierender Körper wird also nur durch die Strahlen zur Fluoreszenz gebracht, die er selbst absorbiert. J. Stark[4]) fand im Anschluß an seine Untersuchungen über die Linien- und Bandenspektra folgenden Satz: „Die Absorption des Lichtes in einem Bandenspektrum hat die Erscheinung der Fluoreszenz zur Folge oder, die Fluoreszenz ist bedingt

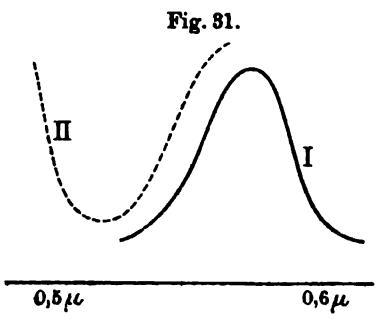
---

[1]) Zeitschr. f. Chem. u. Ind. d. Kolloide **10**, 97. — [2]) Ber. **46**, 1541 (1913). — [3]) H. Kauffmann, „Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution", Stuttgart 1906; ferner H. Ley. — [4]) Physik. Zeitschr. 8, 81; 9, 481, 661 (1908).

durch eine Absorption in einem Bandenspektrum“ [1]). Wird also Fluoreszenzlicht spektral zerlegt, so sieht man eine oder mehrere Banden, die in der Regel bei einer bestimmten Wellenlänge ein Maximum der Intensität besitzen. Diesem Intensitätsmaximum der Fluoreszenz entspricht ein Intensitätsmaximum der Absorption, wie man aus der untenstehenden graphischen Darstellung (Fig. 31) ersieht [2]), bei der die Intensitäten des emittierten und absorbierten Lichtes als Ordinaten aufgetragen sind.

Was die Natur des erregenden und des ausgestrahlten Lichtes anbetrifft, so fand man bei zahlreichen Versuchen, daß es die stärker brechbaren Strahlen sind, also die blauen, violetten und ultravioletten, die die Emission des Fluoreszenzlichtes bewirken; die weniger brechbaren gelben und roten Strahlen rufen keine Fluoreszenz hervor. Diese sogenannte Stokessche Regel ist nicht ohne Ausnahmen. Farbige Stoffe werden häufig durch kurzwelligere Strahlen zur Fluoreszenz erregt, als der Wellenlänge des ausgesandten Fluoreszenzlichtes entspricht.

Fig. 31.



Lösungen sind zur Untersuchung am brauchbarsten, weil sich die Stoffe in gelöstem Zustande am leichtesten unter vergleichbare Verhältnisse bringen lassen. Die Fluoreszenz der Lösungen hängt in allererster Linie von der Konzentration des gelösten Stoffes ab. Bei großer Verdünnung ist in der Regel die Fluoreszenz am stärksten und reinsten. Bei höherer Konzentration läßt sie nach und ändert auch häufig ihre Farbe. Das rührt davon her, daß die Lösung einen Teil des emittierten Lichtes selbst wieder absorbiert. Auch die Temperatur ist häufig von Einfluß.

Bei seinen eingehenden Untersuchungen „Zur Mechanik des Leuchtens“ hat bereits E. Wiedemann [3]) auf Grund der kinetischen

[1]) Vgl. auch H. Ley und W. Fischer, „Lichtabsorption und Fluoreszenz aliphatischer Säureimide“, Ber. 46, 327 (1913). — [2]) Aus Ley, „Farbe und Konstitution bei organischen Verbindungen“, S. 132. — [3]) Wiedem. Ann. d. Phys. 37, 188 (1889), siehe da E. Wiedemann und G. C. Schmidt, ebenda 56, 201 ff. und E. Wiedemann, „Festschrift für Se. Kgl. Hoheit des Prinzregenten Luitpold von Bayern, dargebracht von der Universität Erlangen“.

Gastheorie die Fälle des Leuchtens diskutiert, bei denen gewisse Atome und Atomgruppen im Molekül durch ihre Bewegung das Leuchten hervorrufen und sie als lucigene Atomgruppen bezeichnet.

Von gelegentlichen Äußerungen anderer Forscher[1]) abgesehen, stammen die ersten systematischen Untersuchungen über den Zusammenhang von Fluoreszenz und chemischer Konstitution von Rich. Meyer[2]) her. Er zeigte, daß ähnlich wie bei den farbigen Körpern, gewisse Atomgruppierungen in den Molekülen des Fluoresceins, Xanthens, Akridins, Phenazins, Phenoxazins deren Fluoreszenz bedingen. Er nannte diese Gruppen Fluorophore, wohl in Anlehnung an das Wort Chromophor. Solche Fluorophore sind der Pyronring, der Azin-, Oxazin-, Thiazolring und andere. Die bloße Anwesenheit eines Fluorophors im Molekül läßt die Fluoreszenz im allgemeinen noch nicht in Erscheinung treten. Sie erscheint erst, wenn der Fluorophor zwischen dichter gelagerten Atomkomplexen, z. B. Benzolkernen, sich befindet.

CO
HC CH
HC CH
O

Pyron
fluoresziert nicht

CO
HC CH
C_6H_5 . C C . C_6H_5
O

α-α'-Diphenylpyron
fluoresziert

Durch Substitution wird nach Rich. Meyer die Fluoreszenz eines Körpers verändert. Durch den Eintritt schwererer Atome oder Atomkomplexe an Stelle von Wasserstoff erfährt sie eine mehr oder weniger weitgehende Schwächung oder gar völlige Vernichtung, z. B.:

Pht[3])
O

Fluoran
fluoresziert stark

Pht
HO O OH

Fluorescein
fluoresziert schwächer

Pht
Cl O Cl

Dichlorfluoran
fluoresziert kaum

Philosophische Fakultät, 2. Sektion, S. 35 (1911). Hier ist auch S. 55 die Abhängigkeit von der chemischen Konstitution besprochen.

[1]) Liebermann, Ber. 13, 913 (1880). — [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 468 (1897). — [3]) Pht = Phthalyl-: C_6H_4—CO | | C——O .

Sehr wesentlich ist der Einfluß der Isomerie: *Nur bei ganz bestimmter Stellung* der substituierenden Gruppen kommt die Fluoreszenz der Muttersubstanzen zur Geltung. Treten die substituierenden Gruppen in andere Stellungen, so wird die Fluoreszenz geschwächt oder auch ganz aufgehoben, z. B.

Pht
HO O OH

Fluorescein
fluoresziert

HO Pht OH
O

Hydrochinonphthalein
fluoresziert nicht

OH Pht OH
CH_3 O CH_3

fluoresziert nicht

CH_3 Pht OH
HO CH_3

fluoresziert nicht

CH_3 Pht CH_3
HO OH

fluoresziert

Für gewisse Stellungen im Molekül gibt es ein Maximum für die Fluoreszenz.

Endlich ist das Lösungsmittel von Einfluß. Ein und dieselbe Substanz fluoresziert in gewissen Lösungsmitteln, in anderen nicht, sie kann auch mit dem Lösungsmittel wechseln. In manchen Fällen von Fluoreszenz flüssiger Lösungen kann die Ionisierung mitspielen, in anderen ist sie bestimmt ausgeschlossen.

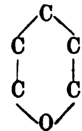
Dann hat H. *Kauffmann* im Anschluß an seine Studien über Lumineszenz Ansichten über die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution auf breiterer Grundlage entwickelt[1]).

Nach *Kauffmann* wird die Fluoreszenz durch die Anwesenheit von *zwei* Gruppen im Molekül einer chemischen Verbindung verursacht. Er nennt sie *luminophore* und *fluorogene Gruppen*.

---

[1]) Ber. 33, 1731 (1900); 37, 2941 (1904); 38, 789 (1905). Liebigs Ann. 344, 30 (1906). *Ahrens'* Samml. chem. und chem.-techn. Vorträge 11, Heft 1 u. 2 (1906).

Die luminophore Gruppe bildet den Sitz der Lumineszenz. Sie bewirkt die Ausstrahlung des Fluoreszenzlichtes. In der Regel ist der Benzolkern der Luminophor [1]). Die luminophore Gruppe prädisponiert gewissermaßen eine Substanz zur Fluoreszenz, aber ein mit Luminophor versehener Körper braucht deshalb noch nicht zu fluoreszieren. Das Selbstleuchten tritt vielmehr erst hervor, wenn die fluorogene Gruppe unter gewissen Umständen zum Luminophor getreten ist. Anilin enthält ein Luminophor, fluoresziert aber nicht, Anthranilsäure fluoresziert. Hier hat sich zum Luminophor noch die fluorogene Carboxylgruppe in o-Stellung gesellt. Solange die Fluoreszenz nur im sichtbaren Teil des Spektrums mehr qualitativ studiert wurde, schritt die Erkenntnis nicht allzusehr fort. Erst als es sich zeigte, daß es auch im Ultravioletten eine Fluoreszenz gibt, die man messend verfolgen konnte [2]), ergaben sich neue Gesichtspunkte. J. Stark [3]) fand nämlich, daß Benzol ein ultraviolettes Fluoreszenzspektrum besitzt, das aus vier Banden besteht. Da nun die meisten fluoreszierenden Körper Benzolderivate sind, so kann man bei ihnen den Benzolkern als den eigentlichen Träger der Fluoreszenz ansehen. Der Benzolring ist also ein Luminophor im Sinne H. Kauffmanns. Nicht substituiert, erregt er nur Fluoreszenz im Ultraviolett. Substitution verschiebt das Fluoreszenzspektrum. Im Naphthalin, Anthracen und Phenanthren z. B. rückt es mehr und mehr nach den Gebieten größerer Wellenlängen, also nach dem sichtbaren Teil hin [4]). Auch durch die Amidogruppe wird die Fluoreszenz dem sichtbaren Gebiet zugetrieben, wie das Fluoreszenzspektrum des Anilins beweist. Die Dimethylamidogruppe (z. B. beim Dimethylanilin) hat etwas geringere Wirkung wie die Amidogruppe. Die Hydroxylgruppe wirkt ähnlich wie die Amidogruppe, nur schwächer, überhaupt zeigen die auxochromen Gruppen, wie H. Kauffmann [5]) betont, mit den stärksten Einfluß auf die Fluoreszenz. Besonders wirksam ist auch der Pyronring,



[1]) Über Fluoreszenz bei nicht aromatischen Verbindungen s. neuerdings H. Ley, Ber. 46, 327 (1913). — [2]) Siehe J. Stark, Physik. Zeitschr. 8, 81. — [3]) Ebenda 9, 481, 661. — [4]) J. Stark u. Rich. Meyer, Physik. Zeitschr. 8, 250. — [5]) Die Valenzlehre, S. 494.

Während das Fluoreszenzspektrum des Benzophenons (I) im Ultravioletten liegt, ist es beim Xanthon (II) und seinen Derivaten

CO I CO II O

ganz oder teilweise in den sichtbaren Teil des Spektrums gerückt[1]).

Nach J. Stark und Rich. Meyer[2]) ist der Träger der Fluoreszenz (der Luminophor) der Benzolkern selbst. Er erregt an sich nur Fluoreszenz im Ultraviolett. Die fluorophoren Gruppen (siehe S. 457) aber verlangsamen die Schwingungen des Fluoreszenzlichtes, so daß es dem Auge sichtbar wird. Zu den fluorophoren Gruppen gehört danach auch der Pyronring. Man kann sich nun vorstellen, daß ein sehr kräftiger Fluorophor das Fluoreszenzlicht über das sichtbare Gebiet hinaus in den ultraroten Teil des Spektrums drängt, wodurch es für die gewöhnliche Wahrnehmung wieder verschwindet.

Einem besonderen Studium haben neuerdings H. Ley[3]) mit Graefe und v. Engelhardt, sowie Hugo Kauffmann[4]) den Einfluß der Substitution, Salzbildung usw. auf die Fluoreszenz unterworfen. Nach Ley und Mitarbeitern erweist sich das Fluoreszenzspektrum einer im Ultraviolett selektiv absorbierenden Verbindung chemischen Veränderungen im Molekül gegenüber als besonders empfindlich. Genaue Messungen im Ultraviolett ergaben, daß jede Substitution durch irgend eine Gruppe den Charakter der Benzolfluoreszenz verändert. Die vier Banden dieses Fluoreszenzspektrums ziehen sich zu einer einzigen Bande von größerer Ausdehnung zusammen und zugleich findet Verschiebung nach Rot statt. Substituenten, die solche Wirkung haben, nennen Ley und Mitarbeiter bathoflore Gruppen; Substituenten, die das Fluoreszenzspektrum nach den kürzeren Wellenlängen hin verschieben, wären als hypsoflore zu bezeichnen. Da sich nun, wie mitgeteilt, bei der Substitution nicht nur die Fluoreszenzfarbe, sondern auch die Intensitätsverteilung in der Fluoreszenz-

[1]) J. Stark und Rich. Meyer, Physik. Zeitschr. 8, 252. — [2]) Ebenda. — [3]) Zeitschr. f. phys. Chem. 74, 1; Ber. 41, 2988 (1908); Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 8, 294, und „Farbe und Konstitution“, S. 134 ff. — [4]) Die Auxochrome (1907) und besonders „Die Valenzlehre“, S. 494.

bande ändert, so bezeichnen sie Gruppen, die die Intensität vergrößern, als auxoflore, solche, die sie vermindern, als diminoflore Substituenten.

Die Auxochrome NH_2, OH, sowie $.OCH_3$, $.NH.CH_3$, $.NH.C_2H_5$, $.N(CH_3)_2$, außerdem $-CN$ haben eine in hervorragendem Maße sowohl bathoflore wie auxoflore Wirkung. Die bathoflore Carboxylgruppe hat im Benzolkern diminoflore Wirkung.

„Nun besteht hinsichtlich der Wirkung der Gruppen ein wesentlicher Unterschied, der sich genügend durch ihre chemische Natur erklärt, und durch den wieder die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und Absorption hervortreten: Die Einführung gesättigter Gruppen, wie der Alkyle, verstärkt die Intensität der Fluoreszenz, diese wirken somit als auxoflore Gruppen, während die Lage der Benzolfluoreszenz nicht wesentlich beeinflußt wird. Die Halogene bewirken ebenfalls nur geringe Verschiebung der Fluoreszenz, gleichzeitig aber eine Schwächung der Intensität, die mit dem Atomgewicht des Halogens vom Fluor zum Jod zunimmt.

Wesentlich anders ist die Wirkung ungesättigter Gruppen, als solche müssen OH, OCH_3, NH_2, CN, $CH{=}CH_2$, die sämtlich auxoflor wirken, angesehen werden; in allen diesen Fällen werden Fluoreszenz- (und konform damit auch die Absorptions-) Banden wesentlich nach längeren Wellen verschoben.

Schließlich soll noch erwähnt werden, daß bei Anwesenheit mehrerer Substituenten (im Benzolkern) häufig ein additives Verhalten beobachtet ist; gleichzeitige Anwesenheit mehrerer ungesättigter Gruppen kann allerdings Anomalien hervorrufen. Auf eine derartige Anomalie möge hier noch aufmerksam gemacht werden:

Die Nitrogruppe gehört, worauf schon Rich. Meyer[1]) und Hugo Kauffmann[2]) aufmerksam machten, zu den Gruppen, die bei Einführung in ein fluoreszierendes System (z. B. aromatischen Kohlenwasserstoff) im allgemeinen die Fluoreszenz vernichten, was wohl mit den chromophoren Eigenschaften dieser Gruppe zusammenhängt. Nitrobenzol, Nitrotoluol u. a. zeigen keine Spur ultravioletter Fluoreszenz. Ebenso wirken NO_2-haltige Gruppen, wie die Pikrylgruppe: $C_6H_2(NO_2)_3$. Um so auffälliger ist die

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. 24, 481. — [2]) Beziehung zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution 1906, S. 80.

Tatsache, daß es Nitroverbindungen gibt, die selbst im Sichtbaren äußerst starke Fluoreszenz aufweisen, wie Pikrylguanid[1]) und ähnliche Verbindungen, ferner m-Nitrodimethylanilin[2]).

Es liegt nahe, derartige Effekte durch das Zusammenwirken der Nitrogruppe und der anderen (meist Amino-) Gruppe im Molekül durch Absättigung von Residualaffinitäten zu erklären, und es ist zu erwarten, daß man durch Untersuchung derartiger unerwarteter Fluoreszenzen bei Nitroverbindungen die Affinitätsäußerungen ungesättigter Gruppen weiter erfolgreich wird studieren können[3])."

Naphthalin hat, wie Ley und Graefe[4]) fanden, ein schmalbandiges, fast linienartiges Fluoreszenzspektrum. Wird es durch Auxochrome, wie NH_2 und OH substituiert, so wird das Spektrum, wie bei den Benzolderivaten, stark nach Rot verschoben, dabei tritt nur eine einzige breite Bande auf. Gesättigte Substituenten, wie Alkyle und Halogene, verursachen nur geringe Verschiebungen nach Rot, dabei treten einzelne schmale Banden auf: α- und β-substituierte Naphthalinderivate unterscheiden sich fast durchweg dadurch, daß die β-Verbindungen intensiver fluoreszieren als die α-Substitutionsprodukte.

Viele der fluoreszierenden Benzolderivate bilden Salze, z. B. $X.NH_2 \rightarrow X.NH_2.HCl$; $XCO.OH \rightarrow XCO.ONa$; $X.OH \rightarrow X.ONa$ ($X=C_6H_5$, $C_{10}H_7$ usw.). Diese Salzbildung ist oft von wesentlichem Einfluß auf die Fluoreszenz und verändert sie in charakteristischer Weise. Die Veränderungen des Fluoreszenzspektrums gehen dabei in der Regel parallel mit Veränderungen im Absorptionsspektrum. Sie lassen jedoch die Natur der durch die Salzbildung erfolgenden innermolekularen Veränderungen viel augenfälliger erkennen. Zusatz von Salzsäure, also Salzbildung, wirkt auf das Fluoreszenzspektrum des Anilins stark schwächend. Beim Überschuß von Salzsäure verschwindet das Fluoreszenzband vollständig.

Analog ist es bei anderen Aminen und auch bei den aromatischen Säuren. Benzoesäure (die nur schwach fluoresziert), α- und β-Naphthoesäure verlieren ihre Fluoreszenz mehr und mehr, wenn man sie mit Natronlauge behandelt. Gleichzeitig findet hierbei eine Verschiebung des Absorptionsspektrums nach Ultra-

---

[1]) H. Ley und F. Müller, Ber. 41, 1637 (1908). — [2]) H. Kauffmann, Ber. 40, 2341 (1907); 41, 4396 (1908). — [3]) Ley, „Farbe und Konstitution", S. 136—157. — [4]) Ebenda.

violett statt. Es folgt daraus, daß mit der Salzbildung eine erhebliche Zustandsänderung verknüpft ist.

Auch die intensive Fluoreszenz der Phenole und Naphthole wird bei der Salzbildung mit Alkalien erheblich herabgesetzt, aber auch bei großem Überschuß von Alkali nicht völlig vernichtet. Diese Salzbildung ist darum andersartig, wie die oben erwähnte [1]).

XVII.

Molekulare Umlagerungen.

Durch das Studium der Tautomerie- und Desmotropieerscheinungen sind wir bereits in das Gebiet der molekularen Umlagerungen hineingekommen. Handelte es sich bisher vorzugsweise um Veränderungen, bei denen das Kohlenstoffatomskelett erhalten blieb, und nur die Bindungen der Atome untereinander sich verschoben, so sollen jetzt die wichtigsten Fälle folgen, bei denen mit dem Bindungswechsel auch Dislokationen und Wanderungen von Atomen und Atomgruppen stattfinden [2]). Solche Umlagerungen sind in der organischen Chemie sehr verbreitet. Sie zeigten sich bereits beim Beginn ihrer wissenschaftlichen Entwickelung, denn die klassische Synthese des Harnstoffes beruht auf einer Umlagerung:

$$CONNH_4 \longrightarrow C{\overset{\diagup NH_2}{\underset{\diagdown NH_2}{=O}}}$$

Teils sind es, wie hier, isomere Verbindungen, von denen sich die eine in die andere umwandelt, teils ist die Umlagerung mit der Abspaltung von H_2O, H Hal., N_2 usw. verbunden, wobei intermediär ein dem umgelagerten isomerer Körper angenommen werden kann, z. B.:

$$\begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CH_3 \\ & C — C & \\ CH_3 \diagup & | \quad | & \diagdown CH_3 \\ & OH \quad OH & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \diagdown & & \diagup CH_3 \\ & C — C & \\ CH_3 \diagup & \diagdown \diagup & \diagdown CH_3 \\ & O & \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \diagdown & \\ CH_3 — & C.CO.CH_3. \\ CH_3 \diagup & \end{matrix}$$

Auch hier zeigte sich, daß es stets ganz bestimmte Atomgruppierungen sind, die Umlagerungserscheinungen

---

[1]) Siehe Näheres darüber Ley, „Farbe und Konstitution", S. 140; hier findet man auch Erklärungsversuche für diese Erscheinungen durch die Elektronentheorie. Siehe ferner H. Kauffmann, „Valenzlehre", S. 500 ff. und J. Stark, Zeitschr. f. Elektrochem. 17, 514. — [2]) P. J. Montagne, Chemisch Weekblad 1920, p. 541.

zeigen. Die Ursache der Umlagerungen ist in den Fällen, wo zwei Isomere bei bestimmten Drucken und Temperaturen gleichzeitig und abhängig voneinander beständig sind, darin zu suchen, daß das eine Isomere einen höheren Energiegehalt hat als das andere. Wenn auslösende Ursachen physikalischer und chemischer Natur einwirken, vermag das eine Isomere unter Energieverlust in das andere überzugehen [1]). Zum Teil finden solche Umlagerungen überaus leicht statt, zum anderen Teil werden sie erst durch energisch wirkende chemische Agenzien hervorgebracht.

Für unsere strukturchemischen Anschauungen sind die molekularen Umlagerungen noch vielfach ein Schmerzenskind, denn oft genug müssen wir statt der stetigen und verfolgbaren, sprungweise Änderungen annehmen, für die es schwer und oft unmöglich ist, begründete strukturchemische Erklärungen zu geben.

Nachdem aber durch die Isolierung freier Radikale dargetan ist, daß solche Gebilde existenzfähig sind, wird man sie mit mehr Begründung wie bisher als intermediäre Produkte bei Umlagerungen ansprechen können. Doch sollte man dann ihr vorübergehendes Auftreten so weitgehend als möglich zu erweisen und alle anderen Möglichkeiten auszuschließen suchen [2]).

Zunächst mögen die wichtigsten, hier in Betracht kommenden Umlagerungen aufgeführt werden:

Umlagerungen von Verbindungen der Cyansäure und Isocyansäure: Sie finden vorzugsweise durch die Wirkung der Wärme statt.

$$CONNH_4 \rightleftarrows CO(NH_2)_2$$ [3])

Cyansaures Ammonium — Harnstoff

$$CONH.H_2N.NH_2 \longrightarrow CO\begin{cases} NH_2 \\ NH_2 \cdot NH_2 \end{cases}$$ [4])

Cyansaures Hydrazin — Semicarbazid

$$N{\equiv}C.SCH_3 \longrightarrow S{=}C{=}NCH_3$$ [5])

$$C_6H_5.N{=}C{=} \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}N$$ [6])

Phenylisocyanid — Benzonitril

---

[1]) Vgl. auch C. G. Derick, Journ. Amer. Chem. Soc. **32**, 1333 (1910); **35**, 1269 (1913). — [2]) Vgl. H. Wieland, Ber. **48**, 1098 (1915). — [3]) Wöhler, Berzelius' Jahresber. **12**, 266 (1828). Diese Umlagerung ist umkehrbar; vgl. Walker, Journ. chem. Soc. **67**, 751 (1895); **71**, 489 (1897); **79**, 29; sowie Chattaway, Chem. Zentralbl. 1912. — [4]) J. Thiele, Liebigs Ann. **270**, 5, 6 (1892); Ber. **27**, 31 (1894); Thiele und Stange, Liebigs Ann. **283**, 1 (1894). — [5]) Journ. prakt. Chem. **37**, 506 (1888). — [6]) J. U. Nef, Liebigs Ann. **280**, 296 (1894).

Hier seien zwei weitere Umlagerungen angefügt:

$$\underset{\text{Methylisoformanilid}}{HC(OCH_3){=}N.C_6H_5} \longrightarrow \underset{\text{Methylformanilid}}{HC({=}O){-}N(CH_3){-}C_6H_5}\ ^{1)}$$

und

$$\underset{\alpha\text{-Äthoxystyrol}}{C_6H_5.C(OC_2H_5){=}CH_2} \longrightarrow \underset{\text{Phenylpropylketon}}{C_6H_5.C({=}O){-}CH_2{-}C_2H_5}\ ^{2)}$$

Übergang von Äthersauerstoff in Aldehyd- und Ketonsauerstoff:

$$-CH{-}CH- \ (\text{über O verbrückt}) \longrightarrow {=}CH.CHO;\quad CH_3.CH{-}CH_2 \ (\text{über O verbrückt}) \longrightarrow CH_3.CO.CH_3.$$

Derartige Umlagerungen werden durch Wärme und durch katalytisch wirkende Substanzen hervorgerufen. Zu ihnen rechnet man die sogenannten Pinakolinumlagerungen:

$$\underset{\text{Pinakon}}{(CH_3)_2C(OH){-}C(OH)(CH_3)_2} \longrightarrow (CH_3)_2C{-}C(CH_3)_2 \ (\text{über O verbrückt}) \longrightarrow \underset{\text{Pinakolin}}{(CH_3)(CH_3)(CN_3){>}C{-}CO.CH_3}\ ^{3)}$$

$$(p\text{-})CH_3.C_6H_4(C_6H_5)C(OH){-}C(OH)(C_6H_5)C_6H_4CH_3(p\text{-})$$

lagert sich ausschließlich um zu:

$$[(p\text{-})CH_3C_6H_4]_2(C_6H_5){>}C.CO.C_6H_5.$$

Die Tolylgruppe wandert somit leichter als die Phenylgruppe. Bei Halogensubstitution im Benzolkern ist die Sache anders:

$$(p\text{-})ClC_6H_4(C_6H_5)C(OH){-}C(OH)(C_6H_5)C_6H_4Cl(p\text{-})$$

gibt

zu 40 Proz. $\longrightarrow$ $[(p\text{-})ClC_6H_4]_2(C_6H_5){>}C.CO.C_6H_5$

zu 60 Proz. $\longrightarrow$ $(p\text{-})ClC_6H_4(C_6H_5)(C_6H_5){>}C.CO.C_6H_4Cl(p\text{-})$.

---

1) Wheeler und Johnson, Amer. Chem. Journ. **21**, 185 (1899). — 2) Claisen, Ber. **29**, 2931 (1896). — 3) Journ. russ. phys.-chem. Ges. **34**, 537. Siehe neuerdings H. Biltz und K. Seydel, Ber. **46**, 138 (1913), sowie Meerwein, Liebigs Ann. **396**, 206 (1913); **405**, 129 (1914); **417**, 255 (1918); **419**, 121 (1919).

Man schloß hieraus, daß Phenyl leichter seinen Platz wechselt als p-Chlorphenyl [1]).

Sind nicht alle Wasserstoffatome des Glykols durch Kohlenstoff substituiert, so entstehen bei der Umlagerung Aldehyde, und das folgende Beispiel zeigt zugleich, wie hier die Wanderung stattfindet:

$$\text{(p-)ClC}_6\text{H}_4\text{.}\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—}\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{—C}_6\text{H}_4\text{Cl(p-)} \longrightarrow \begin{matrix}\text{(p-)ClC}_6\text{H}_4\\\text{(p-)ClC}_6\text{H}_4\end{matrix}\!\!>\!\text{CH.CHO}$$ [2]).

Auch jene Umlagerung, die beim Verschmelzen aromatischer α-Diketone mit Kali stattfindet und die man als **Benzilsäureumlagerung** bezeichnet hat, kann man formal hier unterbringen:

$$\begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}\\ |\\ \text{C}_6\text{H}_5\text{.CO}\end{matrix} + \text{KOH} = \begin{matrix}\text{C}_6\text{H}_5\\\text{C}_6\text{H}_5\end{matrix}\!\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{OH}\\\text{COOK}\end{matrix}.$$

Auf deren Mechanismus kommen wir am Schlusse des Kapitels noch zurück. Auch hier bleibt bei der Wanderung das Chlor in p-Stellung zum entsprechenden Kohlenstoff, wie folgendes Beispiel zeigt:

$$\text{(p-)ClC}_6\text{H}_4\text{.CO.CO.C}_6\text{H}_4\text{Cl(p-)} \longrightarrow \begin{matrix}\text{(p-)ClC}_6\text{H}_4\\\text{(p-)ClC}_6\text{H}_4\end{matrix}\!\!>\!\text{C}\!<\!\begin{matrix}\text{OK}\\\text{COOK}\end{matrix}$$ [3]).

Wanderungen von Atomen und Atomgruppen, die an Sauerstoff gebunden sind, an Kohlenstoff:

$$\text{CH}_3\text{.}\overset{\text{OCOCH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}\text{=CH.COOC}_2\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_3\text{.}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{COCH}_3}{\overset{|}{\text{C}}}\text{HCOOC}_2\text{H}_5$$ [4])

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{.}\overset{\text{OC}_2\text{H}_5}{\overset{|}{\text{C}}}\text{=CH}_2 \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{.}\overset{\text{O}}{\overset{\|}{\text{C}}}\text{—}\overset{\text{C}_2\text{H}_5}{\overset{|}{\text{C}}}\text{H}_2$$ [5])

Hierher gehören eine Anzahl von Umlagerungen, die Phenoläther und -ester durch Wärme oder katalytische Agenzien erleiden, indem sie sich in kernsubstituierte Phenole verwandeln:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—OCOOK} \longrightarrow \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOK})$$ [6])

Salicylsaures Kalium.

---

[1]) Acree, Amer. Chem. Journ. 1905, p. 189; vgl. auch Montagne, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 9, 225; 24, 105 (1905); 26, 256 (1907). — [2]) Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 21, 30 (1902). — [3]) Montagne Rec. Trav. Chim. 21, 6 (1902), sowie Ber. 51, 1479 (1918). — [4]) Claisen, Ber. 33, 1242, 3778 (1901). — [5]) Ber. 29, 2931 (1896). — [6]) Kolbe, Journ. f. prakt. Chem. 27, 39; 31, 397; Schmitt, ebenda 31, 407 (1885); neuerdings C. H. Sluiter, Ber. 45, 59 (1912).

OSO_3H → OH, SO_3H [1]

$OCOCH_3$, CH_3 → OH, CH_3, $COCH_3$ [2]; OH, $COCH_3$, CH_3

$OCOCH_3$, $OCOCH_3$ → OH, $COCH_3$, OH, $COCH_3$

$OCOCH_3$, CH_3COO, $OCOCH_3$ → O, CH_3OC, H, H, $COCH_3$, O, O, H, $COCH_3$

OBr, Br, Br, Br → OH, Br, Br, Br, Br [3]

$OCH_2.CH{=}CH_2$, H_5C_2OOC → OH, H_5C_2OOC—, —$CH_2.CH{=}CH_2$

o-Allylsalicylsäureester C-Allylsalicylsäureester [4]).

---

[1]) Baumann, Ber. **9**, 55, 1715 (1876); **11**, 1097 (1878). — [2]) Eijkman, Chem. Zentralbl. 1904, I, S. 1597; 1905, I, S. 814; sowie G. Heller, Ber. **42**, 2736 (1909); **45**, 418 (1912). — [3]) R. Benedikt, Liebigs Ann. **199**, 127 (1879). — [4]) L. Claisen, Ber. **45**, 3157 (1912); Liebigs Ann. **401**, 21 (1913).

$$\beta\text{-Naphthylallyläther } (C_{10}H_7 - OCH_2.CH{=}CH_2) \longrightarrow \text{1-Allyl-2-naphthol } (C_{10}H_6(CH_2.CH{=}CH_2)-OH) \quad \text{u. a.}$$

β-Naphthylallyläther → 1-Allyl-2-naphthol [1]).

Wanderungen von Atomen und Atomgruppen, die an Stickstoff gebunden sind, an Kohlenstoff:

Diese Umlagerungen finden beim Erhitzen durch katalytische Substanzen und durch Mineralsäuren statt. Sie zeigen sich besonders häufig bei Benzolderivaten, und sekundäre und tertiäre Amine lagern sich dabei in primäre und sekundäre Amine um.

Hierher kann man die Umlagerung alkylierter Aniline rechnen, die von A. W. v. Hofmann und Martius entdeckt wurde [2]).

Erhitzt man die halogenwasserstoffsauren Salze der sekundären oder tertiären aromatischen Amine oder die quaternären Ammoniumsalze auf 200 bis 350°, so wandern die substituierenden Gruppen in den Kern und besetzen da die p- bzw. o-Stellungen, treten aber nie in m-Stellung ein:

$$C_6H_5.NH.C_2H_5.HCl \longrightarrow C_2H_5.C_6H_4NH_2.HCl.$$

Während hier die Wahrscheinlichkeit nicht gering ist, daß bei der hohen Temperatur eine primäre Spaltung des Alkylanilins in Halogenalkyl und Anilin stattfindet, die sich dann sekundär wieder zu kernsubstituiertem Alkylanilin umsetzen, ist in folgenden Fällen eine wirkliche Umlagerung so gut wie gewiß:

1. Phenylsulfaminsäuren lagern sich erst in o-, dann in p-Sulfosäuren des Anilins um [3]):

$$C_6H_5-NH.SO_3H$$

[1]) Ber. 45, 3158 (1912). — [2]) A. W. Hofmann, Ber. 4, 732 (1871); 5, 704, 720 (1872); 7, 526 (1874); 18, 1821 (1885); Noelting-Baumann, Ber. 18, 1149 (1885); Noelting-Forel, Ber. 18, 2680 (1885); Limpach, Ber. 21, 640, 642 (1888); Journ. of the Chem. Soc. 61, 420 (1892). — [3]) E. Bamberger, Ber. 26, 490 (1893); 27, 361 (1894); 28, 401 (1895); 30, 654, 1261, 2274 (1897).

gibt mit verdünnten Säuren bei niederer Temperatur:

NH_2, SO_3H

mit konzentrierten Säuren:

NH_2, SO_3H

Behandelt man Phenylsulfaminsäure sogleich mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird keine o-, sondern nur p-Sulfosäure gebildet.

C_2H_5, $SO_2.N.$, CH_3, H_3C → NHC_2H_5 [1], SO_2, H_3C, CH_3

Äthyl-p-tolyltoluol-p-sulfamid — Äthylaminoditolylsulfon.

CH_3, SO_2—N—, CH_3, NO_2 → $NHCH_3$, SO_2, NO_2, CH_3

p-Tolyl-m-nitrobenzolsulfamid — Methylamino-p-tolylnitrophenylsulfon.

2. Aromatische Nitramine (sogenannte Diazobenzolsäuren) lagern sich in Nitraniline um [2]:

$NH.NO_2$ ↗ NH_2, NO_2 ↘ NH_2, NO_2

---

[1]) O. N. Witt und H. Truttwin, Ber. 47, 2787 (1914). — [2]) Bamberger, Ber. 30, 1252 (1897); siehe auch Stoermer, Ber. 31, 2528 (1898).

Aromatische Nitrosamine verwandeln sich in p-Nitrosoanilinderivate [1] (Otto Fischer-Heppsche Umlagerung):

$$C_6H_5.N.NO \text{ (am Benzolkern)} \rightarrow C_6H_5.NH \text{ (am Benzolkern, p-NO)}$$

H. Wieland konnte bei dieser Umlagerung den exakten Beweis erbringen, daß sie nicht auf einer Dissoziation in die Radikale $(C_6H_5)_2N$ und NO beruht, denn als er Diphenylstickstoff und Stickoxyd zusammenbrachte, entstand kein p-Nitrosodiphenylamin [2].

Diacylanilide werden durch Erhitzen in Acylamidoketone übergeführt [3]:

$$C_6H_5.N(COCH_3)-COCH_3 \rightarrow p\text{-}CH_3CO.C_6H_4.NH.COCH_3$$

$$C_6H_5.N(COC_6H_5)COC_6H_5 \nearrow o\text{-}C_6H_5CO.C_6H_4.NH.COC_6H_5 \quad \searrow p\text{-}C_6H_5CO.C_6H_4.NHCOC_6H_5$$

Während hier nicht mehr als eine Acylgruppe in den Kern transportiert werden kann, ist das bei den folgenden Verbindungen anders:

N-Chloracylanilide lagern sich in p- und o-Chloracetanilide um [4]:

$$C_6H_5.NCl.COCH_3 \rightarrow p\text{-}Cl.C_6H_4.NH.COCH_3$$

---

[1] O. Fischer u. Hepp, Ber. 19, 2991 (1886); 20, 1247 (1887). Neuerdings O. Fischer, Ber. 45, 1098 (1912). — [2] Ber. 48, 1100 (1915). — [3] Journ. Chem. Soc. 85, 388 (1904). — [4] Chattaway und Orton, Ber. 32, 3572, 3635 (1899); ferner Blanksma, Recueil 21, 327 (1902); Hantzsch, Ber. 33, 505 (1900).

Das p-Chloracetanilid kann nun wieder in N-Chlor-p-chloracetanilid verwandelt werden, das nun sein Cl-Atom an N mit dem H-Atom in o-Stellung vertauscht. Dies Spiel kann fortgesetzt werden, bis die p- und die zwei o-Stellungen des Benzolkerns und das H-Atom an N ersetzt sind. In m-Stellung wird das Chlor nicht umgelagert:

$COCH_3$ — NCl — C_6H_4 — Cl → $COCH_3$ — NH — C_6H_3(Cl)(Cl) → $COCH_3$ — NCl — C_6H_3(Cl)(Cl) → $COCH_3$ — NH — C_6H_2(Cl)(Cl)(Cl) → $COCH_3$ — NCl — C_6H_2(Cl)(Cl)(Cl)

Phenylhydroxylaminderivate gehen in p-Amidophenole[1]) über:

NH.OH — C_6H_5 → NH_2 — C_6H_4 — OH

Diazoamidokörper werden in Amidoazokörper umgewandelt:

NH·N=N.C_6H_5 — C_6H_5 → NH_2 — C_6H_4 — N=N.C_6H_5

Auch bei dieser Reaktion ist es noch nicht sichergestellt, ob eine wirkliche Umlagerung oder eine Umsetzung beim Erhitzen der Diazoamidobenzole mit salzsauren Aminen stattfindet.

---

[1]) Gattermann, Ber. 26, 1845 (1893); Wohl, Ber. 27, 1432 (1894).

Weiter erwähnen wir hier die Semidinumlagerung (halbe Benzidinumlagerung) bei p-substituierten Hydrazobenzolen[1]:

$$C_6H_5\text{—NH—NH—}C_6H_4\text{—}OC_2H_5 \rightleftarrows$$

$$\nearrow \; C_6H_4(NH_2)\text{—NH—}C_6H_4\text{—}OC_2H_5 \quad \text{(o-Semidin)}$$

$$\searrow \; NH_2\text{—}C_6H_4\text{—NH—}C_6H_4\text{—}OC_2H_5 \quad \text{(p-Semidin)}$$

Ferner die Benzidinumlagerung bei Hydrazobenzolen[2]:

$$C_6H_5\text{—NH.NH—}C_6H_5 \longrightarrow H_2N\text{—}C_6H_4\text{—}C_6H_4\text{—}NH_2.$$

Auch hier fand Wieland[3], daß bei dieser Umlagerung eine Dissoziation in das Radikal $C_6H_5.NH$ nicht stattfinden kann, denn aus Tetraphenylhydrazin, das die Benzidinumlagerung wie Hydrazobenzol erleidet, entsteht gerade dann kein Diphenylbenzidin, wenn es in die Radikale $(C_6H_5)_2N$ dissoziiert ist.

Weiter gehört hierher die Umlagerung der Methylendianiline in Diphenylmethanderivate[4]:

$$C_6H_5\text{—}NH.CH_2.NH.C_6H_5 \longrightarrow \left(NH_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2.NH.C_6H_5\right) \longrightarrow NH_2\text{—}C_6H_4\text{—}CH_2.C_6H_4NH_2(p\text{-})$$

$$NO_2C_6H_4\text{—}NH.CH_2.NH\text{—}C_6H_4NO_2 \longrightarrow NH_2(NO_2)C_6H_3\text{—}CH_2\text{—}C_6H_3(NO_2)NH_2$$

Hier mögen noch einige sehr interessante Umlagerungen mitgeteilt werden, die M. Busch mit seinen Schülern entdeckt und aufgeklärt hat. Monoalkylhydrazine, R.NH.NHR′, und Iso-

---

[1]) Vgl. P. Jacobson und Schüler, Ber. 25, 992 (1892); 26, 681, 688, 699, 703 (1893); 27, 2700 (1894); Liebigs Ann. 287, 97 ff. (1895); Täuber, Ber. 25, 1019 (1892); Witt und Schüler, Ber. 25, 1013; 27, 2351, 2358 (1894). — [2]) Zinin, Journ. f. prakt. Chem. 36, 93 (1863). — [3]) Ber. 48, 1100 (1915). — [4]) Eberhardt u. Welter, Ber. 27, 1810 (1894); 33, 250 (1900); siehe ferner J. v. Braun und Kruber, Ber. 45, 2977 (1912).

cyanate, R''.N=C=O oder Senföle, R''.N=C=S, wandeln sich, wie M. Busch und seine Mitarbeiter feststellten, entgegen früher geäußerten Ansichten, primär in α-Semicarbazide und α-Thiosemicarbazide um:

$$\mathrm{R.NH.NH.R' + (S)O{=}C{=}NR'' = R.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CO(S)NHR''}{N}.NH.R'}$$

Ist nun R = Alphyl, d. h. ein aliphatischer Rest, so sind die α-Semicarbazide und -α-Thiosemicarbazide stabil. Ist aber R = Aryl, d. h. ein aromatischer Rest, so wandert der Isocyanat- bzw. Senfölrest in alkoholischer Lösung oder beim Schmelzen aus der α- in die β-Stellung[1]:

$$\mathrm{R.\overset{\alpha}{\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CO.NHR''}{N}}.\overset{\beta}{N}H.R' \longrightarrow R.\overset{\alpha}{N}H.\overset{\beta}{\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CONHR''}{N}}.R'}$$

und

$$\mathrm{R.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CS.NHR''}{N}.NH.R' \longrightarrow R.NH.\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CS.NHR''}{N}.R'}$$

Dagegen fanden M. Busch und O. Limpach[2]) eine merkwürdige umgekehrte Wanderung der Carboxäthylgruppe bei der Einwirkung von Phenylsenföl auf Phenylcarbazinsäureester:

$$\mathrm{C_6H_5.NH.NH.COOC_2H_5 + S{=}C{=}N.C_6H_5 = C_6H_5.\overset{\displaystyle COOC_2H_5\atop \displaystyle |}{N}{-}\underset{\displaystyle |\atop \displaystyle CS.NHC_6H_5}{N}H}$$

1, 4-Diphenylthiosemicarbazid-1-carbonsäureester.

Auch die Pyrrolumlagerungen seien an dieser Stelle erwähnt[3]):

$$\mathrm{\begin{array}{c} HC{=\!=}CH \\ HC\quad CH \\ N \\ | \\ COCH_3 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} HC{=\!=}CH \\ HC\quad C.COCH_3 \\ N \\ H \end{array}}$$

$$\mathrm{C_4H_4N.CH_3 \longrightarrow CH_3.C_4H_3NH.}$$

---

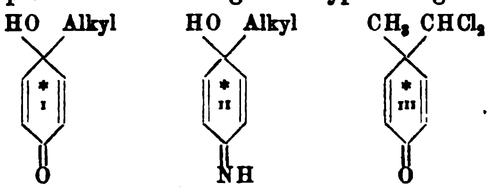
[1]) Busch u. Holzmann, Ber. 34, 320; Busch u. Frey, Ber. 36, 1362; Busch, Opfermann u. Walter, Ber. 37, 2318; Busch u. Reinhardt, Ber. 42, 4596, 4602 (1909). — [2]) Ber. 44, 1576 (1911). — [3]) Ciamician, Ber. 18, 881, 1828; 19, 1962; 20, 698; 22, 659, 2518.

Bekanntlich konnte A. Pictet[1]) auf Grund einer solchen Pyrrolumlagerung die Synthese des Nikotins durchführen.

Dann sei hier auf Umlagerung in der Pyridin- und Chinolinreihe hingewiesen.

Chinolumlagerungen. Durch die schönen Untersuchungen von Zincke, E. Bamberger und Auwers[2]) wurde uns eine überaus reaktionsfähige Körperklasse erschlossen, die wegen ihrer halbchinoiden Konstitution den Namen „Chinole“ erhielt.

Als Beispiele seien nur folgende Typen aufgeführt:



In diesen Verbindungen kann je nach den Versuchsbedingungen die eine oder die andere der Gruppen wandern, die am mit * bezeichneten Kohlenstoff sitzen.

Mit wässeriger Schwefelsäure oder Natronlauge wandert z. B. die Alkylgruppe in den Verbindungen I und II in eine Orthostellung des Benzolkernes:

Behandelt man aber z. B. die Verbindung I mit alkoholischer Schwefelsäure, so entsteht der Äther einer Verbindung, die nunmehr die Hydroxylgruppe in Orthostellung enthält:

[1]) Pictet, Ber. 38, 1904 (1905). — [2]) Zincke, Ber. 28, 3121 (1895); 34, 253 (1901); Liebigs Ann. 320, 145 (1901); 322, 174 (1902); 325, 19 (1902); 329, 1 (1903); 330, 61 (1904). Bamberger, Ber. 33, 3600 ff. (1900); 35, 1424, 3886 (1902); 36, 1625, 2028 (1903). Auwers, Ber. 35, 443, 455, 465, 4207 (1902); 36, 1861, 3902 (1903).

Aromatische Ammoniumhydroxyde, -sulfosäuren, -cyanide lagern sich in tertiäre Oxyamine um[1]):

$$=C=\langle C_6H_4\rangle=\overset{OH(SO_3H)(CN)}{NR_2} \longrightarrow -\overset{OH(SO_3H)(CN)}{C}-\langle C_6H_4\rangle-NR_2$$

Als weitere gut charakterisierte Umlagerungen führen wir an: einmal die der Chinonphenylhydrazone in Oxyazoverbindungen[2]):

$$\langle C_6H_5\rangle-\underset{COC_6H_5}{N}-N=\langle C_6H_4\rangle=O \longrightarrow \langle C_6H_5\rangle-N=N-\langle C_6H_4\rangle-\underset{COC_6H_5}{O}$$

Diese von Willstätter entdeckte Umlagerung findet auch statt, wenn statt COC_6H_5, $COCH_3$, $COOC_2H_5$ am Stickstoff sitzen.

Dann die Umlagerung der Azoverbindungen in Hydrazone[3]):

$$(Acyl)_3C.N{=}N.C_6H_5 \longrightarrow (Acyl)_2C{=}N.\underset{Acyl}{N}{-}C_6H_5$$

O. Dimroth und Hartmann, die diese Umlagerung studierten, fanden, daß sie beim Erhitzen in trockenem Zustande auf Schmelztemperatur oder durch geeignetes Erwärmen in indifferenten Lösungsmitteln stattfindet.

Weiter die Umlagerung der Aminoxyde in Oxyamine[4]):

$$(CH_3)_2\overset{O}{\overset{\|}{N}}-\langle C_6H_5\rangle \longrightarrow (CH_3)_2N-\overset{OH}{\langle C_6H_4\rangle}$$

die der Bromdiazoniumchloride in Chlordiazoniumbromide[5]): $Br_3C_6H_2N_2Cl \longrightarrow ClBr_2C_6H_2N_2Br.$

Als Umlagerungsreaktionen können wir ferner betrachten: die Zersetzung der Diazoniumverbindungen und die Sandmeyerschen Reaktionen[6]):

$$C_6H_5N_2OH \longrightarrow N_2 + C_6H_5OH$$
$$C_6H_5N_2Cl(Br) \longrightarrow N_2 + C_6H_5Cl(Br)$$
$$C_6H_5N_2CN \longrightarrow N_2 + C_6H_5CN \text{ usw.,}$$

---

[1]) Hantzsch, Ber. 33, 293 (1900). — [2]) Willstätter und Veraguth, Ber. 40, 1432 (1907). — [3]) Dimroth und Hartmann, Ber. 40, 4460 (1907). — [4]) Bamberger und Tschirner, Ber. 32, 1889 (1899). — [5]) A. Hantzsch, Ber. 30, 2334 (1897). — [6]) Griess, Liebigs Ann. 137, 67 usw.; Sandmeyer, Ber. 17, 1633, 2650 (1884); 23, 1880 (1890).

die Verwandlung unsymmetrischer Monohalogenäthylenderivate in Tolane[1]);

$$\begin{array}{l}{C_6H_5 \atop C_6H_5}{>}C{=}C{<}{H \atop Hal} \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}C.C_6H_5 \\ {C_6H_5 \atop CH_3}{>}C{=}C{<}{H \atop Br} \longrightarrow C_6H_5.C{\equiv}C.CH_3,\end{array}$$

den Übergang der Phenyloxypivalinsäureester in α-Phenyl-β-β-dimethylacrylsäureester[2]):

$$C_6H_5.CHOH.C{\begin{array}{l}\diagup CH_3 \\ - CH_3 \\ \diagdown COOX\end{array}} \longrightarrow C_6H_5.\underset{\substack{|\\COOX}}{C}{=}C{<}{CH_3 \atop CH_3},$$

weiter die Umwandlung von Säureamiden in Amine unter dem Einfluß von alkalischer Bromlösung. Diese bekanntlich von A. W. v. Hofmann entdeckte[3]) Reaktion ist mit einer Umlagerung verknüpft:

$$R.CO.NH_2 \longrightarrow R.NH_2.$$

Den Verlauf dieser Umlagerung erklärt man nach neueren Untersuchungen[4]) wie folgt:

$$\begin{array}{c}CH_3.C{=}O \\ | \\ HNH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3.C{=}O \\ | \\ BrNH\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3.C{=}O \\ | \\ -N-\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3.N \\ \| \\ C{=}O\end{array} \longrightarrow \begin{array}{c}CH_3.NH_2 \\ + \\ CO_2\end{array}$$

verwandt ist die Umlagerung von Oximen in Säureamide:

$${R \atop R'}{>}C{=}NOH \longrightarrow RCO.NHR',$$

welche E. Beckmann[5]) entdeckte. Sie findet vorzugsweise unter dem Einfluß saurer Agenzien, Phosphorpentachlorid usw. statt

1) Liebigs Ann. **279**, 328, 335 (1894); Tiffeneau, Compt. rend. **135**, 1348. — 2) Tiffeneau, Rev. génér. des Sc., S. 587—588, (1907). — 3) Ber. **15**, 762 (1882). — 4) Hoogewerff und van Dorp, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **15**, 107 (1896); Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **18**, 752 (1896); Graebe und Rostowzew, Ber. **35**, 2747 (1902); Hantzsch, Ber. **35**, 3579 (1902); siehe auch Lapworth, Nicholls Proc. of the Chem. Soc. London **19**, 22 (1903); E. Mohr, Journ. f. prakt. Chem. **72**, 297 (1905); Schröter, Ber. **42**, 2337, 3356 (1909); **44**, 1201 (1911); **49**, 2697 (1916); J. Stieglitz und J. Vosburgh, Ber. **46**, 2151 (1913); Journ. Amer. Chem. Soc. **38**, 2046 (1916); A. Kaufmann-R. Radoswic, Ber. **49**, 676 (1916). — 5) Ber. **19**, 988 (1896); **20**, 1507, 2580; **21**, 516 (1888); Liebigs Ann. **252**, 1 ff. (1889); zur Theorie der Beckmannschen Umlagerung siehe dann: Beckmann, Ber. **27**, 300 (1894); Stieglitz, Amer. Chem. Journ. **18**, 751 (1896); **29**, 49 (1903); Nef, Liebigs Ann. **318**, 227 (1901); Slosson, Amer. Chem. Journ. **29**, 289 (1903); A. Werner und Piquet, Ber. **37**, 4295 (1904); Sluiter, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **24**, 372 (1905); Wallach, Liebigs Ann. **346**, 272 (1906); O. Diels u. Stern, Ber. **40**, 1631 (1907).

und spielt bei der Konstitutionsbestimmung stereoisomerer Verbindungen eine große Rolle. Sie wird neuerdings als ein Spezialfall der soeben betrachteten Hofmannschen Umlagerung angesehen. (Siehe am Schluß dieses Kapitels.)

Hier mögen auch merkwürdige Umlagerungen von Thiobiazolen in Triazole aufgeführt werden, die M. Busch[1]) auffand. Thiobiazolonanile (I) z. B. lagern sich in Lösung und im Schmelzfluß in Endoxytriazolthiole (II) um:

```
     R.N———NH                 R.N———N
       |     |          →       | O |
  R'N:C      CO              HS.C/ \C
       \    /                    \ /
         S                        N
                                  R'
         I                        II
```

Ist das Imidwasserstoffatom in I durch CH_3 ersetzt, so verläuft die Umlagerung wie folgt:

```
     R.N———NCH3            R.N———NCH3
       |     |       →       |     |
  R'N:C      CO            S:C     CO
       \    /                 \   /
         S                      N
        III                     R'
```

und bei den Isomeren von III, den Verbindungen IV finden analoge Umlagerungen statt:

```
     R.N———N.CH3           R.N———N.CH3
       |     |       →       |     |
     OC      C.NR'          OC     C:S
       \    /                 \   /
         S                      N
         IV                     R'
```

Nach Busch und Limpach sind diese Umwandlungen von Thiobiazolen in Thiotriazole sicher keine reversiblen Vorgänge, wie Nirdlinger und Acree es annahmen.

Analog der Beckmannschen Umlagerung formulierten A. v. Baeyer und V. Villiger[2]) eine von ihnen entdeckte Umlagerung von Ketonperoxyden in Säureester:

```
                          |
                          C=O
     |  O                 |
     C< |        →        O
     |  O                 |
     C                    C
    /|\                  /|\
```

---

[1]) Siehe Busch u. Holzmann, Ber. 34, 320 (1901) und besonders Busch und Limpach, Ber. 44, 560 (1911). — [2]) Ber. 32, 3625 (1899).

Betrachtet man alle diese Umlagerungen nach ihrem Resultat, so findet in allen Fällen eine Vertauschung von Atomen und Atomgruppen statt, die mit größerer oder geringerer Strukturänderung, häufig unter Austritt von H_2O, HCl, N_2 usw. verbunden ist. Oft macht man sich denn auch über den Verlauf solcher Umlagerungen einfache mechanische Vorstellungen und beschreibt ohne kausale Begründung die Tatsachen mit Worten. Bei der Umlagerung von Phenylhydroxylamin in p-Amidophenol:

$$C_6H_5.NH.OH \longrightarrow HO.C_6H_4.NH_2$$

sagt man z. B., daß die Hydroxylgruppe im ersten Körper ihren Platz mit dem in p-Stellung befindlichen Wasserstoffatom des Benzolkernes vertauscht.

Des öfteren, besonders bei komplizierteren Umlagerungen, wurden aber auch Erklärungen versucht, die die Annahme solcher sprungweisen Vertauschungen von Atomgruppen vermieden. Man nahm an, daß beim Übergang einer Verbindung in ihr Umlagerungsprodukt Zwischenphasen entstehen, und das Schicksal einer solchen Annahme sei am Beispiel der Pinakolinumlagerung dargetan. E. Erlenmeyer sen.[1]) hielt es für möglich, daß sich bei dieser Umlagerung zuerst Wasser abspalte, wodurch ein Trimethylenderivat gebildet werde. Indem dies in anderem Sinne wieder aufgespalten wird, läßt sich die Umlagerung in strukturell kontinuierlicher Weise verstehen:

$$(CH_3)_2C(OH)-C(OH)(CH_3)CH_3 = H_2O + (CH_3)_2C\!\!<\!\!\underset{CH_2}{\triangle}\!\!>\!\!C(OH)CH_3$$

$$(CH_3)_2C\!\!<\!\!\underset{CH_2}{\triangle}\!\!>\!\!C(CH_3)(OH) + H\,OH \longrightarrow (CH_3)_2C(CH_3)-C(CH_3)(OH)(OH) \longrightarrow (CH_3)_3C.CO.CH_3.$$

Da sich nun aber auch Tetraphenylpinakon zu einem entsprechenden Pinakolin umlagert, so müßte sich, wenn obige Inter-

[1]) Ber. 14, 322 (1881).

pretation im Prinzip richtig wäre, der Umlagerungsmechanismus hier wie folgt vollziehen:

$$\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\overset{I}{C}(\boxed{OH})-\overset{II}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix}\;(\boxed{H}\,C_6H_4)\longrightarrow\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\overset{I}{C}\!-\!\overset{II}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}OH\\C_6H_5\end{matrix}\;(C_6H_4\text{ überbrückt})\longrightarrow\begin{matrix}C_6H_5\\C_6H_5\end{matrix}\!\!>\overset{I}{C}(C_6H_5)-\overset{II}{C}O.C_6H_5$$

Es ist leicht ersichtlich, daß bei diesem Mechanismus der Benzolkern, der mit seiner Valenz 1 am Kohlenstoffatom II gebunden war, nach der Umlagerung mit der Valenz 2 (oder einer anderen von 1 verschiedenen) an das Kohlenstoffatom I gebunden ist. Es müßte also eine Ortsänderung in der Bindung des einen Benzolkernes stattfinden.

Da sich Zwischenprodukte nicht isolieren ließen, so prüfte Montagne[1]) die Umlagerung des p-Tetrachlorphenylpinakolins. Dieser Körper müßte sich in ein Pinakon verwandeln, bei dem ein Benzolkern das Chlor nun nicht mehr in p-, sondern — obigem Schema entsprechend — in m-Stellung enthält:

$$\begin{matrix}(p\text{-})ClC_6H_4\\(p\text{-})ClC_6H_4\end{matrix}\!\!>\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}C_6H_4Cl(p\text{-})\\C_6H_4Cl(p\text{-})\end{matrix}\longrightarrow\begin{matrix}p\text{-}ClC_6H_4\\p\text{-}ClC_6H_4\\m\text{-}ClC_6H_4\end{matrix}\!\!>C\text{-}CO\text{-}C_6H_4Cl(p\text{-}).$$

Es zeigte sich aber, daß das nicht der Fall ist, sondern daß ein Pinakon entsteht, das wieder alle vier Chloratome in p-Stellung hat, also:

$$\begin{matrix}(p\text{-})ClC_6H_4\\(p\text{-})ClC_6H_4\\(p\text{-})ClC_6H_4\end{matrix}\!\!>C\text{-}CO\text{-}C_6H_4Cl(p\text{-}).$$

Andere Forscher[2]) nahmen als Zwischenprodukt der Umlagerung ein Oxyd an, das dem entstehenden Keton isomer ist:

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\underset{OH}{C}-\underset{OH}{C}\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\longrightarrow\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\underset{O}{\diagdown\diagup}C\!\!<\!\!\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\longrightarrow\begin{matrix}CH_3\\CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C\text{-}CO\text{-}CH_3.$$

Nun sind aber Oxyde gegen wasserabspaltende Reagenzien relativ beständig, und Montagne und Meerwein kamen zu der Ansicht, daß bei der Pinakolinumlagerung charakterisierbare

---

[1]) Recueil **24**, 105 (1905); **25**, 413 (1906). — [2]) Erlenmeyer jun., Liebigs Ann. **316**, 84 (1901); Nef, Ber. **335**, 243 (1904).

Zwischenprodukte nicht entstehen, sondern daß hier unter Wasseraustritt eine wirkliche intramolekulare Atomumlagerung stattfindet. Dabei kann die Frage entstehen, ob der Wasseraustritt vor oder nach der Umlagerung sich vollzieht. Tiffeneau[1]) kam durch das Studium jener Umlagerungen zu dem Resultat, daß die Vertauschung der Gruppen nach der Einwirkung des wasserabspaltenden Reagenzes stattfindet. Er gibt deshalb eine Interpretation, die nicht mehr ausdrückt, als daß zuerst 1 Mol. Wasser bei dieser Umlagerung austritt und daß sich dann die Gruppen zum Pinakon umrangieren:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!\underset{OH}{\underset{|}{C}}-\underset{OH}{\underset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!>\!\underset{|}{C}-C\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ O \end{matrix}$$

Jedenfalls steht jetzt für den Mechanismus der Pinakolinumlagerung durch die Arbeiten von Montagne[2]) und H. Meerwein[3]) folgendes fest: Bei der Umlagerung entstehen trotz vieler Versuche keine normalen, charakterisierbaren Zwischenprodukte (Äthylenoxyde oder Trimethylenverbindungen). Es erfolgt vielmehr die intramolekulare Atomverschiebung gleichzeitig mit oder unmittelbar nach der Wasserabspaltung. Nimmt man als erstes Stadium der Reaktion die Atomgruppierung

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!>\!\overset{|}{C}-\overset{\overset{|}{O}}{\overset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}$$

an, so kann, je nach dem vorhandenen Bestreben der Valenzabsättigung entweder ohne Umlagerung ein Äthylenoxyd entstehen, oder, was fast immer der Fall ist, Umlagerung zum Pinakolin eintreten, indem ein R wandert. Nach Montagne[4]) ist bei der Wanderung die Phenylgruppe stets mit dem gleichen Ringkohlenstoffatom gebunden wie vor derselben. Die Bildungsgeschwindigkeit der Pinakoline ist eben nach Montagne und Meerburg erheblich größer als die der Äthylenoxyde.

Neuerdings hat H. Meerwein[5]) beim Studium des Mechanismus der Pinakolinumlagerung merkwürdige Resultate über die Affinitätsbeanspruchung der Atome und Radikale erhalten. Er

---

[1]) Rev. génér. 1907, 591. — [2]) l. c. — [3]) Liebigs Ann. 396, 200 (1913). — [4]) Ber. 51, 1482 (1918). — [5]) Liebigs Ann. 419, 921 (1919).

knüpfte an die Wasserabspaltung, die der Umlagerung vorhergeht, an. Damit Wasser aus dem Molekül austreten kann, wird das lockerer gebundene und darum reaktionsfähigere der beiden Hydroxyle sich mit einem Wasserstoffatom vereinigen. Die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppen hängt aber ab von der Natur der mit dem gleichen Kohlenstoffatom verbundenen Radikale. Darum untersuchte Meerwein unsymmetrisch substituierte Pinakone, die sich im Sinne des folgenden Schemas umlagern können:

$$\begin{matrix} OH\;\;OH \\ \underset{R}{\overset{R}{>}}\overset{|}{C}-\overset{|}{C}\underset{R'}{\overset{R'}{<}} \end{matrix} \quad \left\{ \begin{array}{l} \underset{R}{\overset{R}{>}}\overset{|}{C}-\overset{\overset{O}{|}}{C}\underset{R'}{\overset{R'}{<}} \longrightarrow \begin{matrix}R\\R\\R'\end{matrix}\!\!>C-CO-R' \\[2ex] \underset{R}{\overset{R}{>}}\overset{\overset{O}{|}}{C}-\overset{|}{C}\underset{R'}{\overset{R'}{<}} \longrightarrow R-CO-C\!\!<\!\begin{matrix}R'\\R'\\R\end{matrix} \end{array} \right.$$

Da der Eintritt von z. B. Benzolresten in ein Carbinolmolekül die Reaktionsfähigkeit der Hydroxylgruppe stark steigert, so nimmt man im Sinne der früheren Entwickelungen an, daß die Benzolreste viel Valenz vom Carbinolkohlenstoffatom beanspruchen. Dadurch bleibt für die Bindung der Hydroxylgruppe nur noch wenig Affinität übrig. Sie wird lockerer gebunden werden können und sich leichter abspalten. Indem nun Meerwein die Pinakolinumlagerung bei unsymmetrisch substituierten Pinakonen studierte, konnte er die Radikale R und R′ hinsichtlich ihrer Affinitätsbeanspruchung miteinander vergleichen. Er fand dabei zunächst, daß as-Diphenyldiphenylenglykol (I) sich zu 9, 9-Diphenylphenanthron (II) umlagert:

$$\underset{\text{I}}{\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{>}}\overset{OH}{\overset{|}{C}}-\overset{OH}{\overset{|}{C}}\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}} \longrightarrow \left(\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{>}}\overset{|}{C}-\overset{\overset{O}{|}}{C}\!<\!\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_6H_4\end{matrix}\right) \longrightarrow \underset{\text{II}}{\underset{C_6H_5}{\overset{C_6H_5}{>}}\overset{CO-C_6H_4}{\overset{|\qquad\quad|}{C-\!\!-\!\!-C_6H_4}}}$$

und schloß daraus, daß die Phenylgruppen mehr Affinität beanspruchen als die Phenylengruppen, daß also das den Phenylgruppen benachbarte Hydroxyl das labilere ist und sich darum leichter abspaltet. Die dickeren Striche in der Formel I drücken die stärkere Valenzbeanspruchung aus.

Indem Meerwein nun auch aliphatische Reste in analoger Weise prüfte, fand er, daß as-Dimethyldiäthylglykol sich ausschließlich zu Äthyltertiäramylketon umlagert:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \overset{OH}{\underset{|}{C}} - \overset{OH}{\underset{|}{C}} \!<\! \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!>\! \overset{|}{C} - \overset{O}{\overset{|}{C}} \!<\! \begin{matrix} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \\ C_2H_5 \end{matrix} \!\!>\! C - CO - C_2H_5.$$

Methyl beansprucht also mehr Affinität als Äthyl.

Als nun as-Dimethyl-di-n-propylglykol I und as-Dimethyl-di-n-butylglykol II auf ihre Umlagerung hin untersucht wurden, fand Meerwein, daß hier Gemische der je beiden theoretisch möglichen Pinakoline gebildet werden.

$$\underset{\text{I}}{\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! \overset{OH}{\underset{|}{C}} - \overset{OH}{\underset{|}{C}} \!<\! \begin{matrix} C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}} \quad \left\{ \begin{matrix} \underset{\text{Ia}}{\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ H_7C_3 \end{matrix} \!\!>\! C - CO - C_3H_7} \\[2ex] \underset{\text{Ib}}{H_3C - CO - C \!\!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ C_3H_7 \\ C_3H_7 \end{matrix}} \end{matrix} \right.$$

$$\underset{\text{II}}{\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix} \!\!>\! \overset{OH}{\underset{|}{C}} - \overset{OH}{\underset{|}{C}} \!<\! \begin{matrix} C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}} \quad \left\{ \begin{matrix} \underset{\text{IIa}}{\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \\ H_9C_4 \end{matrix} \!\!>\! C - CO - C_4H_9} \\[2ex] \underset{\text{IIb}}{H_3C - CO - C \!\!<\! \begin{matrix} CH_3 \\ C_4H_9 \\ C_4H_9 \end{matrix}} \end{matrix} \right.$$

Als das Mengenverhältnis beider Pinakoline in jedem Falle bestimmt wurde, ergab es sich, daß es im Falle I fast gleich (für Ia 10, für Ib 8), im zweiten Falle dagegen so war, daß doppelt so viel von IIa wie von IIb gebildet wurde. Daraus folgt, daß die Methyl- und n-Propylgruppe von einem C-Atom, das sie substituieren, fast gleich viel Affinität beanspruchen, die Äthyl- und n-Butylgruppe dagegen erheblich weniger als die ersteren. Die Valenzbeanspruchung n-Alkylgruppen nimmt mit wachsender Kohlenstoffatomanzahl nicht stetig ab oder zu, sondern sie wechselt periodisch, und zwar so, daß n-Alkyle mit ungerader Kohlenstoffatomanzahl mehr Affinität beanspruchen als n-Alkyle mit gerader Anzahl von Kohlenstoffatomen.

Den gleichen periodischen Wechsel fand Meerwein auch bei der Umlagerung zyklischer Pinakone.

Lange Zeit war es nicht mit Sicherheit festgestellt, ob die Phenylgruppe, wenn sie bei Umlagerungen wandert, mit dem gleichen Ringkohlenstoffatom im Umlagerungsprodukt gebunden ist wie im nicht umgelagerten Ausgangskörper. P. J. Montagne[1]) hat die Unsicherheit hierüber durch wichtige Untersuchungen beseitigt und folgende „Phenylwanderungsregel" aufgestellt: „Wenn eine intramolekulare Wanderung der Phenylgruppe stattfindet, so ist dieselbe stets vor der Wanderung wie nach derselben mit dem gleichen Kohlenstoffatom gebunden." Die Beckmannsche Umlagerung von p-p'-Dichlorbenzophenonoxim führt also zum p-Chlorbenz-(p'-chloranilid):

$$p\text{-}(ClC_6H_4)C{=}NOH \longrightarrow p\text{-}ClC_6H_4{-}CO{-}NHC_6H_4Cl\text{-}p.$$

Die Regel gilt so scharf, daß man nach Montagne mit voller Sicherheit aus der Struktur des Umlagerungsproduktes der Oxime auf die Struktur der Benzophenone schließen kann.

Von ganz besonderer Wichtigkeit für die Kenntnis des Substitutionsprozesses im Benzolkern sind die Reaktionen, bei denen Substituenten aus der Seitenkette in den Kern wandern. Betrachten wir hier den Übergang des N-Chloracetanilids in p-Chloracetanilid:

$$\begin{matrix} & COCH_3 \\ & | \\ C_6H_5\,. & NCl \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} & COCH_3 \\ & | \\ Cl\,.\,C_6H_4\,. & NH \end{matrix}$$

Hier konnte man annehmen, daß entweder ein Molekül auf ein anderes chlorierend einwirkt oder daß einfach eine Vertauschung von Cl- und H-Atom in einem und demselben Molekül stattfindet. Im ersten Falle müßte die Verwandlung nach den Gleichungen bi- oder polymolekularer Reaktionen verlaufen, im zweiten Falle aber eine monomolekulare Reaktion sein. Als Blanksma nun die Reaktionsgeschwindigkeit im obigen Falle messend verfolgte, fand er, daß hier eine monomolekulare Reaktion stattfindet. Analog dürften auch die anderen Wanderungen von Atomen und Atomgruppen aus der Seitenkette in den Kern als Vertauschungen innerhalb des Moleküls aufzufassen sein. Zwar hat man öfters auch Abspaltungsprodukte von Substituenten der Seitenkette beobachtet. So ward bei der Umlagerung von Phenylnitramin in o- und p-Nitranilin öfters salpetrige

[1]) Ber. 51, 1479 (1918).

Säure nachgewiesen, indessen in so geringem Maße, daß diese Tatsache für die theoretischen Betrachtungen kaum in Betracht kommt. E. Bamberger, der diese Erscheinung entdeckte, sagt darüber[1]): „Bei der Fülle chemischer Spannkraft, die in dem Phenylnitramin aufgespeichert ist, kann es nicht wundernehmen, wenn bei der Auslösung derselben ein geringer Teil des Stickstoffs in Form von salpetriger Säure ausgeschieden wird, wenn dieselbe auch nicht in Form der Nitrosogruppe präformiert war."

Beim Studium der Diazoverbindungen hatte Hantzsch in Gemeinschaft mit seinen Schülern Schleissing und Jäger[1]) gezeigt, daß bromierte Diazoniumchloride sich leicht in chlorierte Diazoniumbromide umlagern, z. B.:

$$\underset{\underset{\textstyle N}{|||}}{Br_3C_6H_2NCl} \longrightarrow \underset{\underset{\textstyle N}{|||}}{ClBr_2C_6H_2NBr}$$

Die Bedingungen, unter denen diese eigentümliche Umlagerung stattfindet, waren die folgenden[2]): Das Umlagerungsbestreben wächst mit der Zahl der im Benzolring befindlichen Bromatome. Nur die in o- und p-Stellung befindlichen Bromatome werden gegen Chloratome ausgewechselt, nie die in m-Stellung befindlichen Bromatome. Die Umlagerung vollzieht sich in äthylalkoholischer Lösung sehr rasch, in wässeriger sehr langsam. Durch Anwesenheit freier Salzsäure wird sie mäßig, durch Steigerung der Temperatur aber sehr stark beschleunigt.

Nun war es denkbar, daß auch diese Reaktion dadurch zustande kommt, daß ein Molekül auf ein zweites Molekül einwirkt, mit anderen Worten, daß die Umwandlung eine sogenannte bimolekulare Reaktion ist. Als indessen Hantzsch und Smythe die Umlagerungsgeschwindigkeit des Tribromdiazoniumchlorids in methylalkoholischer Lösung maßen, fanden sie Konstanten, die auf eine monomolekulare und nicht auf eine bimolekulare Reaktion stimmten. Auch diese Umlagerung ist somit ein Prozeß, der sich innerhalb eines einzigen Moleküls vollzieht.

Indessen sind auch Fälle bekannt geworden, wo die Umlagerungen durch Zwischenprodukte hindurchgehen, die man unter günstigen Verhältnissen fassen kann. Als Beispiel sei hier die Umlagerung von Imidoäthern in Säureamide angeführt.

---

[1]) Ber. 30, 2337 (1897). — [2]) Ber. 33, 505 (1900).

Bisubstituierte Imidoäther lassen sich nach W. Wislicenus beim Erhitzen mehr oder weniger leicht und glatt in Säureamide umwandeln[1]), z. B.:

$$HC\begin{cases}OC_2H_5\\N.C_6H_5\end{cases} \longrightarrow HC\begin{cases}O\\N<\begin{matrix}C_2H_5\\C_6H_5\end{matrix}\end{cases}$$

Nun fanden Wheeler und Johnson[2]), daß monosubstituierte Imidoäther durch Alkyljodide schon bei Temperaturen unter 100° in Säureamide übergehen. Hier ist man genötigt, folgenden Reaktionsverlauf anzunehmen:

$$C_6H_5.C\begin{cases}OC_2H_5\\NH\end{cases} + JC_2H_5 = C_6H_5.C\begin{cases}OC_2H_5\\NH.JC_2H_5\end{cases} = C_2H_5J + C_6H_5.C\begin{cases}O\\NHC_2H_5\end{cases}$$

Analog dieser Wheeler-Johnsonschen Umlagerung verläuft die Umlagerung des Benzimido-β-chloräthylesters in β-Chloräthylbenzamid, welche Gabriel und Neumann folgendermaßen formulierten[3]):

$$C_6H_5.C\begin{cases}OCH_2.CH_2Cl\\NH\end{cases} \longrightarrow C_6H_5.C\begin{cases}O\\NHCH_2.CH_2Cl\end{cases}$$

W. Wislicenus zeigte nun[4]), daß diese Umlagerung im Sinne der Wheelerschen Interpretation durch sogenannte intramolekulare Alkylierung verläuft, wobei er die Zwischenprodukte zu fassen vermochte:

$$1.\quad 2C_6H_5.C\begin{cases}OCH_2.CH_2Cl\\NH\end{cases} = C_6H_5.C\begin{cases}OCH_2.CH_2Cl\\NH.HCl\end{cases} + C_6H_5.C\begin{cases}O-CH_2\\N-CH_2\end{cases}$$

$$2.\quad C_6H_5.C\begin{cases}O-CH_2\\N-CH_2\end{cases} + HCl = C_6H_5.C\begin{cases}O\\NH.CH_2.CH_2Cl\end{cases}$$

Wie man sieht, gibt es auch auf diesem Gebiete mehrere Möglichkeiten, nach denen Umlagerungen verlaufen können. Es muß von Fall zu Fall entschieden werden, ob eine intramolekulare Vertauschung von Atomen oder Atomgruppen stattfindet, oder ob mehrere Moleküle miteinander reagieren. Auch hier sind die physikalisch-chemischen Methoden von größter Bedeutung für die Ergänzung der chemischen geworden.

---

[1]) Ber. 33, 1467 (1900). — [2]) Ber. 32, 41 (1899); Amer. Chem. Journ. 21, 185; 23, 140 (1900). — [3]) Ber. 25, 2386 (1892). — [4]) Ber. 35, 164, 1991 (1902).

Was nun die Erklärung des Mechanismus jener Umlagerungen anbetrifft, die ohne faßbare Zwischenprodukte oder gar monomolekular verlaufen, so ist sie durch die Strukturchemie nicht leicht zu geben. Denn hier scheinen wirkliche, sprungartig verlaufende Dislokationen von Atomen und Radikalen vorzuliegen. Man ist in solchen Fällen gezwungen, direkte Dissoziationen von Atomen und Atomgruppen anzunehmen, und hier haben öfters Nefs Anschauungen[1]), zum Teil in modifizierter Form, Anwendung gefunden.

Vielfach hat man diese Umlagerungen auch als das Resultat intramolekularer Atombewegungen darzustellen gesucht, indem man Annahmen über Form und Bewegung gewisser Atome machte. Man stellte sich dann vor, daß das Atomsystem einer umlagerungsfähigen Verbindung Bewegungen zwischen zwei oder mehreren stabilen Stadien ausführt. Dabei werden Phasen durchlaufen, die als chemische Verbindungen nicht existenzfähig sind. Vor allem ist es A. Lapworth[2]) gelungen, auf Grund der herrschenden Vorstellungen über das Kohlenstoffatom die Umlagerungserscheinungen sehr allgemein darzustellen. Seine Ausführungen, denen natürlich die Mängel aller Betrachtungen anhängen, die sich auf Bewegungsvorgänge bei Atomen beziehen, können nur kurz und mit Auswahl wiedergegeben werden. Im Anschluß an theoretische Entwickelungen Armstrongs[3]) weist Lapworth[4]) darauf hin, daß molekulare Umlagerungen (einschließlich Tautomerie und Desmotropie) nur bei ganz bestimmten Atomgruppierungen eintreten. Von diesen Atomgruppierungen seien zunächst zwei hervorgehoben, die leicht ineinander übergehen, nämlich:

$$\begin{array}{l}E_1 . E_2 : E_3 \\ | \\ R_1\end{array} \rightleftarrows \begin{array}{r}E_1 : E_2 . E_3 \\ | \\ R_1.\end{array} \qquad (1)$$

Hier können E_1, E_2, E_3 Elemente wie C, N, O, S usw. sein, während R_1 und R_2 usw. Substituenten an diesen Elementen bedeuten sollen.

---

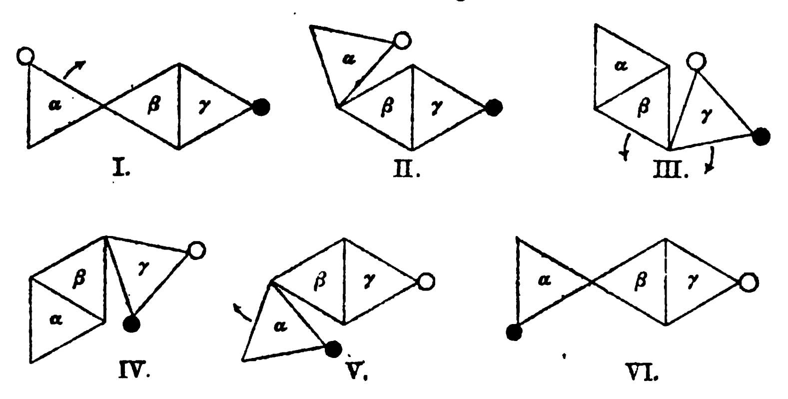
[1]) Vgl. auch J. U. Nef, Liebigs Ann. **298**, 307 (1897); **318**, 137 (1901); Journ. Amer. Chem. Soc. **26**, 1564 (1904) und Kap. XIV dieses Buches. Siehe weiter J. v. Braun, Ber. **38—44** u. Wallach-Festschrift. — [2]) A Possible Basis of Generalisation of Intramolecular Changes in Organic Compounds. Journ. of the Chem. Soc. London **73**, 445 (1898). — [3]) Journ. of the Chem. Soc. London **51**, 258 (1887). — [4]) Ebenda **51**, 1887 (1887).

Wenn nun, wie das meist der Fall ist, an E_3 noch ein beweglicher Substituent R_2, wie z. B. H sitzt, so nimmt das Schema I folgende Form an:

$$\begin{matrix} E_1 . E_2 : E_3 \\ | \quad\quad | \\ R_1 \quad\quad R_2 \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} E_1 : E_2 . E_3 \\ \wedge \\ R_1 \; R_2 \end{matrix} \rightleftarrows \begin{matrix} E_1 . E_2 : E_3 \\ | \quad\quad | \\ R_2 \quad\quad R_1 \end{matrix} \qquad \text{(II)}$$

Dieser letztere Prozeß kann sich sowohl nach der einen wie nach der anderen Richtung hin vollziehen, bei tautomeren Substanzen nach beiden. Er kann je nach den Verhältnissen alle drei Stadien oder auch nur zwei durchlaufen.

Von dem Mechanismus dieser Umlagerungen gibt Lapworth[1]) ein Bild für den Fall, daß $E_1 = E_2 = E_3 = C$ ist und man das C-Atom als ein Tetraeder darstellt. Denkt man sich das fertige Molekül so auf die Ebene des Papiers gelegt, daß die charakteristischen Bindungen in dieser Ebene liegen, so genügt es, die aufliegenden Flächen des Tetraeders zu zeichnen. Doppelte Bindungen kennzeichnen sich dann durch Berührung der Kanten, einfache durch Aneinanderstoßen der Ecken. Für das Schema II ergibt sich dann folgendes Bild, bei dem Pfeile die Richtung angeben, in der sich die Atome bewegen müssen:



Man braucht hierbei keineswegs anzunehmen, daß die labilen Gruppen R_1 und R_2 (in der Figur ● und ○) wirklich frei werden, sondern eher, daß sie sich immer unter dem Einfluß der Anziehung von C_1 und C_2 befinden, in gewissen Augenblicken aber in der Wirkungssphäre beider stehen.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. London 73, 445 (1898).

Spielt sich dieser Prozeß reversibel ab, so haben wir Tautomerie, verläuft er nur nach einer Richtung, so liegt molekulare Umlagerung (einschließlich Desmotropie) vor. Dabei kann dieser Prozeß vollständig oder nur zum Teil vor sich gehen. Folgende Reaktionen lassen sich unter dieses Schema bringen:

$$\underset{\text{Thiocyansäure}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{(R)HS\,.\,C\,\vdots\,N}} \rightleftarrows \underset{\text{Isothiocyansäure}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{S:C:NH(R)}}$$

$$\underset{\text{Cyansäure}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{(R)HO\,.\,C\,\vdots\,N}} \rightleftarrows \underset{\text{Isocyansäure}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{O:C:NH(R)}}$$

$$\underset{\text{Carbodiimid usw.}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{HN:C:NH}} \rightleftarrows \underset{\text{Cyanamid usw.}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{N\,\vdots\,C\,.\,NHH}}$$

$$\underset{\text{Lactim}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{HO\ \dot{C}:\dot{N}}} \rightleftarrows \underset{\text{Lactam}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{O:\dot{C}\,.\,\dot{N}H}}$$

$$\underset{\text{Nitroso-}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{H\ddot{C}\,.\,N:O}} \rightleftarrows \underset{\text{Isonitroso-}}{\overset{E_1\ E_2\ E_3}{\ddot{C}:N\,.\,OH}}$$

$$\underset{\text{Nitro-}}{\underset{E_1\ E_2\ E_3}{\overset{O}{H\ddot{C}\,.\,\ddot{N}:O}}} \rightleftarrows \underset{\text{Isonitro-}}{\underset{E_1\ E_2\ E_3}{\overset{O}{\ddot{C}:\ddot{N}\,.\,OH}}}$$

$$\underset{\text{Oxycrotonsäureester}}{\underset{E_1\ E_2\ E_3}{HO\ \overset{CH_3}{\dot{C}}:CH\,.\,COOC_2H_5}} \rightleftarrows \underset{\text{Acetessigester}}{\underset{E_1\ E_2\ E_3}{O:\overset{CH_3}{\dot{C}}\,.\,CHH\,.\,COOC_2H_5}}$$

$$\underset{E_1\ E_2\ E_3}{C_2H_5O\,.\,\dot{C}:CH_2} \longrightarrow \underset{E_1\ E_2\ E_3}{O:C\,.\,CH_2\,.\,C_2H_5}$$

Setzt sich nun an die umlagerungsfähige Kette $R.E_1.E_2:E_3$ bei E_3 noch eine weitere ungesättigte Atomgruppe $.E_4:E_5$ an, so sind, bei analogen Bewegungen der Tetraedersysteme, folgende Verschiebungen möglich:

$$\underset{\substack{|\\R}}{E_1}.E_2:E_3.E_4:E_5 \rightleftarrows E_1:E_2.\underset{\substack{|\\R}}{E_3}.E_4:E_5 \rightleftarrows E_1:E_2.E_3:E_4.\underset{\substack{|\\R}}{E_5} \qquad \text{(III)}$$

Hierher gehören die Umlagerungen:

```
       H   H                        H   H
       C   C                        C   C
HO.C<=======>C.N:O   —→  O:C<=======>C.N:O
E1 E2 CH  CH E5              O    CH
      E3  E4                 HH

       C   C                        C   C
 —→ O:C<=====>C<N=O       —→  O:C<=====>C=N.OH
       C===C     H                 C===C

       C   C                        C   C
      C<=====>C          —→        C<=====>C
HO.C   C.N:NC6H5               O=C   C.N:NC6H5
E1 E2  E3 E4 E5                      H

                 C   C
         —→     C<=====>C
             O=C   C=N.NH.C6H5.
             E1 E2 E3 E4 E5
```

Für den Fall, daß an den Elementen E_3 und E_5 noch Wasserstoffatome oder Substituenten sich befinden, haben wir noch die weitere allgemeine Form:

$$\underset{R_1}{E_1} . \underset{R_2}{E_2} : \underset{R_3}{E_3} . E_4 : E_5 \rightleftarrows \underset{R_2}{E_1} . E_2 : \underset{R_1}{E_3} . E_4 : \underset{R_3}{E_5} \rightleftarrows \underset{R_2}{E_1} . E_2 : \underset{R_3}{E_3} . E_4 : \underset{R_1}{E_5} \qquad \text{(IV)}$$

Solche Wanderungen kommen besonders bei Benzolderivaten vor, und wir können unter dieses Schema jene Umlagerungen bringen, die der Sulfurierung, Nitrierung usw. des Anilins analog sind:

```
            H   H                        H   H
            C   C                        C   C
HSO3.NHC<=======>CH      —→    H2N.C<=======>CH
   E1 E2    C   C  E5                C   C
            H   H                    |   H
            E3  E4                   SO3H

                    H   H
                    C   C
        —→    H2NC<=======>CSO3H,
                    C   C
                    H   H
```

weiter die Bildung der Toluidine aus Monomethylanilin:

```
         H   H
         C   C                   C   C                  C   C
CH3.NH.C<=====>CH  —→  H2NC<=====>C  —→  H2NC<=====>CCH3,
         C   C                   C   C                  C   C
         H   H                   |
                                 CH3
```

weiter die Semidin- und Benzidinumlagerung:

```
  HN.NHC6H5              NH                          NH
   |                     ||                          ||
   C                     C                           C
HC/ \CH              HC/  \C<NHC6H5              HC/  \C<H
HC\ /CH      →       HC\  /CH  H        →        HC\  /CH  H
   C                     C                           C
   H                     H                           |
                                                     NHC6H5

        NH2                     NH2
        |                       |
        C                       C
     HC/ \CH                 HC/ \CH
→    HC\ /CH        →        HC\ /CH         usw.
        C                       C
        |                       |
        NHC6H5                  C6H4NH2
```

Läßt sich so die Entstehung von o- und p-Derivaten von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten, so versuchte Lapworth auch für die Substitution in m-Stellung eine Erklärung zu geben. Auf diese und auf die Atomverschiebungen, bei denen zugleich Abspaltungen einfacher Moleküle stattfinden, kann nur verwiesen werden[1]).

Anschauungen über den Mechanismus intramolekularer Umlagerungen, die ebenfalls auf intramolekularer Bewegungsfähigkeit mehrwertiger Elemente beruhen, hat auch E. Erlenmeyer jun. in Liebigs Ann. **316**, 75 (1901) entwickelt. Siehe auch Knoevenagel, l. c.

Vor einigen Jahren hat dann M. Tiffeneau[2]) in einer lesenswerten Studie diejenigen Umlagerungen behandelt, die als wirkliche intramolekulare Veränderungen zu betrachten sind. Er teilt sie in zwei große Gruppen ein. Die erste umfaßt diejenigen Umlagerungen, welche sich ohne Additions- und Eliminationserscheinungen vollziehen, bei denen also das Umlagerungsprodukt dieselbe prozentische Zusammensetzung hat, wie das Ausgangsmaterial (Phenylhydroxylamin in Amidophenol, Phenylsulfaminsäuren in Anilinsulfosäuren usw.). Hier ist der Mechanismus der

---

[1]) l. c., S. 454. — [2]) Revue générale des Sciences pures et appliquées 1907, p. 583 ff.

Umlagerung von Tiffeneau der folgende: Zuerst findet Bruch (Dissoziation) gewisser Atombindungen im Molekül statt und dann vertauschen Atome und Atomgruppen ihre Plätze.

In der zweiten großen Gruppe sind alle Fälle vereinigt, bei denen mit der Umlagerung ein Austritt von Halogenwasserstoff, Wasser, Stickstoff usw. verknüpft ist. Hier nahm man bisher meist an, daß durch den Austritt jener Verbindungen und Elemente Zwischenprodukte mit fertigen Bindungen zwischen den Atomen entstehen. Dabei wurde häufig vorausgesetzt, daß sich die Vertauschung der Gruppen durch eine Art von Kontaktwirkung des umlagernden Reagenzes schon ganz im Anfange vollzieht. Tiffeneau kommt auf Grund seiner Betrachtungen zu anderen Ansichten. Er glaubt, daß bei allen molekularen Umlagerungen die Vertauschung der Gruppen nicht im Anfange, sondern erst später stattfindet. An Stelle strukturell existenzfähiger Zwischenprodukte, die sich infolge anfänglicher Veränderungen bilden sollen, nimmt er intermediäre Systeme mit freien Valenzen an, die als solche nicht existenzfähig sind, sondern sich umlagern müssen, um strukturell mögliche chemische Verbindungen zu geben.

Nach Tiffeneau setzt sich jede Umlagerung aus zwei Phasen zusammen. Zunächst bildet sich durch die umlagernden Agenzien eine Phase der Desorganisation mit strukturell nicht existenzfähigen Zwischenprodukten. Dann ordnen sich in der zweiten Phase der Reorganisation die Atome durch teilweise Umlagerung zu beständigen chemischen Verbindungen. Es ist wahrscheinlich, daß beide Phasen sich gleichzeitig abspielen.

In dem Bestreben, den Chemismus der intramolekularen Atomverschiebungen aufzuklären, suchte neuerdings G. Schröter die drei Umlagerungen, die wir als Hofmann-Curtiussche, Beckmannsche und Benzilsäureumlagerung bezeichnen, unter einem gemeinsamen Gesichtspunkte zu betrachten.

Bei der Hofmann-Curtiusschen Umlagerung hat schon J. Stieglitz[1]) vermutet, daß Zwischenprodukte mit einwertigem Stickstoff, die sich dann in Isocyansäureester umlagern, entstehen:

$$R.CO.N= \longrightarrow RN{=}C{=}O.$$

Tatsächlich wurde Isocyansäureester bei den Hofmannschen Umlagerungen am penetranten Geruch schon öfters festgestellt,

[1]) Amer. Chem. Journ. 18, 751 (1896); 29, 43 (1903).

wenn auch nicht isoliert. Auch bei der Curtiusschen Umlagerung[1]) müßte er sich bilden:

$$C_6H_5CO.N\Big\langle{}^{N}_{N}\!\Big\| = N_2 + C_6H_5.CO.N{=} \longrightarrow C_6H_5.N{=}C{=}O.$$

In der Tat gelang es G. Schröter[2]), Carbonsäureazide fast quantitativ in Stickstoff und Isocyansäureester zu zerlegen.

Zur Erklärung der Beckmannschen Umlagerung hat Stieglitz seinerzeit folgendes Schema gegeben:

$$\underset{\text{I}}{R_2C{=}N.OH + HCl} \longrightarrow \underset{\text{II}}{R_2C\Big\langle{}^{Cl}_{N<^{H}_{OH}}} \longrightarrow \underset{\text{III}}{R_2C\Big\langle{}^{Cl}_{N=}} \longrightarrow \underset{\text{IV}}{R.C\Big\langle\!\!\!\!{}^{Cl}_{N.R}}$$

Da Zwischenprodukte zwischen I und IV zunächst nicht faßbar waren, so versuchte es Schröter mit Verbindungen, die eine gewisse Ähnlichkeit in der Konstitution mit II haben, nämlich mit Acidchloriden oder Diaciden von Ketonen:

$$R_2C\Big\langle{}^{Cl}_{N\langle{}^{N}_{N}\|} \quad \text{und} \quad R_2C\Big\langle{}^{N\langle{}^{N}_{N}\|}_{N\langle{}^{N}_{N}\|}$$

Diese Verbindungen konnten dann analog zerfallen, wie es oben bei der Beckmannschen Umlagerung angedeutet ist:

$$R_2C\Big\langle{}^{Cl}_{N\langle{}^{N}_{N}\|} \longrightarrow N_2 + R_2C\Big\langle{}^{Cl}_{N=} \longrightarrow R.C\Big\langle\!\!\!\!{}^{Cl}_{N.R}$$

und

$$R_2.C\Big\langle{}^{N\langle{}^{N}_{N}\|}_{N\langle{}^{N}_{N}\|} = N_2 + R_2.C\Big\langle{}^{N\langle{}^{N}_{N}\|}_{N=} \longrightarrow R.C\Big\langle\!\!\!\!{}^{N\langle{}^{N}_{N}\|}_{N.R}$$

Von letzterem Produkt war dann noch folgende Umwandlung vorauszusehen:

$$R.C\Big\langle\!\!\!\!{}^{N\langle{}^{N}_{N}\|}_{N.R} \longrightarrow R.C\begin{array}{l} \diagup\!\!\!\!\diagup\, N{-}N \\ \qquad\ \ \| \\ \diagdown\, \underset{R}{\underset{|}{N}}{-}N \end{array}$$

[1]) Siehe neuerdings: Th. Curtius, Ber. 45, 1058 (1912). — [2]) Ber. 42, 2337, 3356 (1909); 44, 1201 (1911).

In der Tat gelang es Schröter und seinen Mitarbeitern, von Diphenylmethandiazid (V) ausgehend zum N-α-Diphenyltetrazol (VI) zu gelangen:

$$(C_6H_5)_2C\left\langle\begin{matrix} N\langle{N \atop N} \\ N\langle{N \atop N}\end{matrix}\right. \longrightarrow C_6H_5.C\left\langle\begin{matrix} N-N \\ N-N \\ | \\ C_6H_5\end{matrix}\right.$$

V VI

Inzwischen wurden von F. Henrich und Ruppenthal[1]) Additionsprodukte von Salzsäure an Oxime bei der Beckmannschen Umlagerung entdeckt. Sie zeigten aber, daß diese Additionsprodukte nichts anderes sind als salzsaure Salze der Oxime. Diese Chlorhydrate gehen beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid sofort in die gelben Chloride der Formel IV über, die beim Zersetzen mit Wasser die Säureanilide liefern. Im obigen Schema der Beckmannschen Umlagerung ist also die Formel des Zwischenproduktes II zu ersetzen durch $R_2C{=}\overset{H\ \ Cl}{\underset{}{\diagdown\!\diagup}}\!\!N.OH$. Nach Henrich und Ruppenthal lassen sich — soweit sie bis jetzt darauf geprüft sind — nur die Oxime mit Phosphorpentachlorid umlagern, die Chlorhydrate geben. Die Salzsäure wirkt also bei der Beckmannschen Umlagerung wirklich chemisch ein.

Die Benzilsäureumlagerung hat J. U. Nef[2]) durch folgendes Schema erklärt:

$$\begin{matrix} C_6H_5.CO \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + H_2O = \begin{matrix} C_6H_5.C<{OH \atop OH} \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} \longrightarrow {C_6H_5 \atop C_6H_5}>CO + >C<{OH \atop OH} \longrightarrow HCOOH.$$

Benzil

$${C_6H_5 \atop C_6H_5}>CO + HCOOH = {C_6H_5 \atop C_6H_5}>C<{OH \atop COOH} \text{ (Benzilsäure).}$$

Danach hätte man aus Benzophenon und Ameisensäure Benzilsäure erhalten müssen, was bisher noch nicht gelang. Darum

---

[1]) Ber. 44, 1533 (1911). Siehe auch K. Ruppenthal, Dissertation, Erlangen 1907; ferner Schröter, Ber. 44, 1205 (1911). — [2]) Liebigs Ann. 298, 372 (1897).

modifizierte G. Schröter auf Grund experimenteller Untersuchungen das Nefsche Schema folgendermaßen:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CO + KOH \\ | \\ C_6H_5CO \end{array} = \begin{array}{l} C_6H_5.C<^{OH}_{OK} \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} OH \\ | \\ OK \end{array}$$

Kaliumsuperoxydhydrat

$$+ \begin{array}{l} C_6H_5.C= \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C=C=O.$$

Diphenylketen

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C=C=O + \begin{array}{c} OH \\ | \\ OK \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>\overset{OH}{\overset{|}{C}}.COOK.$$

Die Zwischenglieder ließen sich bei der großen Reaktionsenergie des Diphenylketens nicht fassen, doch konnten Schröter und Wachendorf Diphenylketen aus Benzil erhalten, als sie vom Azobenzil ausgingen. Dies ging beim gelinden Erhitzen in einem indifferenten Lösungsmittel in guter Ausbeute unter Stickstoffabspaltung in Diphenylketen über:

$$\begin{array}{l} C_6H_5.C<^{N}_{N}\!\!\| \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow N_2 + \begin{array}{l} C_6H_5.C= \\ | \\ C_6H_5.CO \end{array} \longrightarrow \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array}\!\!>C=C=O.$$

Sind es auch nur Analogiebeweise, die G. Schröter zur Erklärung dieser Umlagerungen gibt, so bedeuten sie doch einen Fortschritt in der Auffassung dieses Gebietes.

XVIII.

Basische Eigenschaften des Sauerstoffs.

Nachdem von Blomstrand[1]) und Mendelejeff[2]) (1871) die Möglichkeit theoretisch dargetan war, daß Sauerstoff auch mehr als zweiwertig reagieren könne, zeigte Friedel 1875 auf experimentellem Wege[3]), daß sich Methyläther mit Salzsäure zu einer wohldefinierten chemischen Verbindung $(CH_3)_2O.HCl$ vereinigen kann. Indem er die Konstitution dieses Körpers diskutiert,

[1]) Chemie der Jetztzeit 1869. — [2]) Ostw. Klassiker, Nr. 68, S. 108. — [3]) Bull. Soc. chim. 24, 166, 241.

kommt er zu dem Schluß, daß der Sauerstoff in diesen Verbindungen vierwertig fungiert. Fast gleichzeitig fanden A. v. Baeyer und E. Fischer[1]) eine salzartige Verbindung von Fluorescein mit Schwefelsäure und eine solche von Orcinphthalein mit Salzsäure. 1877 zog van't Hoff in seinen „Ansichten über organische Chemie“[2]) eine Parallele zwischen Sauerstoff und Schwefel, die ja auch im periodischen System der gleichen Gruppe angehören: Wenn auch nicht so augenfällig wie beim Schwefel, treten beim Sauerstoff in manchen Derivaten neben den zwei ersten Valenzen zwei weitere hervor, die aber eine andere Natur zeigen als die ersteren. Während die ersten zwei Valenzen bestimmt negativ sind, zeigen die dritte und vierte ausgesprochen positiven Charakter. In den folgenden Jahren kamen vereinzelt immer neue Verbindungen sauerstoffhaltiger Körper mit Säuren auf und es erschienen Untersuchungen, in denen die Vierwertigkeit des Sauerstoffs auch auf physikalisch-chemischem Wege bewiesen wird[3]).

Im Jahre 1899 fanden Collie und Ticke[4]), daß das stickstofffreie Dimethylpyron (I)

CO — HC / CH — (I) — CH_3C / CCH_3 — O

CO — HC / CH — (II) — CH_3C / $C.CH_3$ — N — H

in seinem Verhalten gegen Säuren eine weitgehende Ähnlichkeit mit dem Dimethylpyridon (II) zeigt. Wie letzteres, bildet es in wässeriger Lösung mit Mineral- und anderen Säuren Salze, z. B. $(CH_3)_2C_5H_2O_2 . HCl$, die sich mit Edelmetallchloriden usw. in ganz ähnlicher Weise zu komplexen Salzen vereinigen, wie die Chlorhydrate der Amine. Collie und Tickle nehmen deshalb an, daß Sauerstoff, ähnlich wie Stickstoff, nur in schwächerem Maße Residualaffinität besitzt. Da zudem beinahe alle organischen Sauerstoffverbindungen mit Säuren und Alkalien reagieren, halten die beiden Forscher es nicht für ausgeschlossen, daß diese

---

[1]) Liebigs Ann. 183, 1 (1876). — [2]) Ebenda 1, 62 f. — [3]) Brühl, Ber. 28, 2847, 2866; 30, 163 (1897); 33, 1710 (1900). Eine genaue historische Zusammenstellung siehe Walden, Ber. 34, 4185; 35, 1764 (1902). — [4]) Journ. chem. Soc. 1899, S. 710; 1904, S. 971; vgl. Baeyer u. J. Piccard, Liebigs Ann. 384, 208 (1911); 408, 332 (1914).

Reaktionsfähigkeit in der Residualaffinität des Sauerstoffs ihre Ursache hat. Um die Salzbildung zu erklären, nehmen sie nun an, daß Sauerstoff in basischen Verbindungen Stickstoff, Phosphor oder Schwefel vertreten kann. Die so entstehenden Sauerstoffverbindungen sehen sie als Derivate einer hypothetischen Base: Oxoniumhydroxyd, $H_3O.OH$, an, die den Basen:

$$H_4NOH,\quad H_4POH,\quad H_3SOH,\quad H_2JOH$$

an die Seite zu stellen ist.

Ziemlich gleichzeitig war F. Kehrmann[1]) zu ähnlichen Resultaten gekommen. Drei Farbstoffe, die man damals folgendermaßen formulierte:

I (Formel: NH_2, N, HN, O) + HCl; II (Formel: NH_2, N, HN, S) + HCl;

III (Formel: NH_2, N, H_2N, N, C_6H_5, Cl)

zeigten eine so weitgehende Ähnlichkeit in physikalischen und chemischen Eigenschaften, daß Unterschiede in der Konstitution, wie die obigen Formeln sie zeigen, nicht existieren konnten. Da III nach eingehender Experimentaluntersuchung als o-chinoide Azoxoniumverbindung erschien, änderte Kehrmann die Formeln von I und II nach dem Vorbilde von III in folgender Weise ab:

Ia (Formel: NH_2, N, H_2N, O, Cl) IIa (Formel: NH_2, N, H_2N, S, Cl)

---

[1]) Journ. chem. Soc. 82, 2601 (1899); Liebigs Ann. 372, 287 (1910).

Ia erscheint danach als Chlorid der Azoxoniumbase[1]):

NH_2 N

H_2N

O

OH

Aber nach neuesten Untersuchungen einerseits von Pummerer[2]) sowie Kehrmann[3]) und deren Schülern werden auch die p-chinoiden Formeln wieder in Betracht gezogen.

Da sich bei diesen Verbindungen noch Stickstoff im Molekül befand, so hat man früher eingewendet, daß vielleicht doch dieser und nicht der Sauerstoff die basischen Eigenschaften bedingt. Darum untersuchte A. Werner[4]) stickstofffreie Sauerstoffverbindungen auf ihr Vermögen, Salze zu bilden. Er ging aus von dem Pyronderivat Xanthon:

CO

O

Durch Reduktion geht dies leicht über in Xanthhydrol:

H OH

C

I

O

und dieser Körper bildet mit Säuren Salze, aber nicht nach Formel I, sondern nach der isomeren folgenden:

CH

II

O

OH

---

1) Vgl. Kehrmann und Löwy, Ber. **44**, 3006 (1911). — 2) Ber. **46**, 2310 (1913); **47**, 1404 (1914). — 3) Ber. **47**, 1889 (1914). — 4) Ber. **34**, 3300 (1901). Vgl. auch A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 3. Aufl., Braunschweig 1913, S. 255 ff.

Darum nennt Werner die erstere Formel Pseudoxanthoniumbase, letztere die echte Xanthoniumbase. Die gelben Lösungen des Xanthhydrols und seiner Derivate in Säuren enthalten also Salze, wie z. B.

CH

O

Cl

die sich zwar in fester Form als solche nicht gewinnen ließen, wohl aber als Doppelsalze mit $FeCl_3$, $PtCl_4$, $HgCl_2$ usw. isolierbar waren[1]).

Nun wurden die Fälle häufiger, wo der vierwertige Sauerstoff zur Erklärung neuer Reaktionen herangezogen wurde[2]). Aber erst die Arbeiten von A. v. Baeyer und V. Villiger verliehen der Frage eine weittragende und allgemeine Bedeutung[3]). Sie wiesen auf experimentellem Wege eine völlige Analogie des Sauerstoffs mit dem Stickstoff bei der Salzbildung nach, indem sie zeigten, 1. daß die Sauerstoffsalze keine Additionsprodukte der Säuren an doppelte Bindungen sind; 2. daß dieselben Einflüsse, welche die Basizität des Stickstoffs erhöhen oder verkleinern, in demselben Sinne auch auf die Basizität des Sauerstoffs einwirken, z. B.:

H_3N Base	H_2O neutral
$(C_2H_5)_3N$ starke Base	$(C_2H_5)_2O$ schwache Base usw.;

3. gelang es ihnen nachzuweisen, daß der Sauerstoff in jeder Bindungsform basische Eigenschaften zeigt. Einerlei, ob er ätherartig, als Hydroxyl oder in doppelter Bindung mit Kohlenstoff gebunden ist, stets zeigt er sich befähigt, mit Säuren Salze zu bilden, indem er zwei neue Valenzen betätigt. Die Kunst bestand hier darin, passende Säuren ausfindig zu machen, und v. Baeyer und Villiger fanden die komplexen Säuren (Ferro- und Ferricyanwasserstoffsäure, Kobalticyanwasserstoffsäure, Platinchlorwasserstoffsäure usw.) als besonders geeignet, auch sehr schwache

[1]) Vgl. neuerdings F. Kehrmann und J. Knop, Ber. **44**, 3505 (1911). — [2]) Siehe Willstätter, Ber. **33**, 1636 (1900). — [3]) Ber. **34**, 2679, 3615 (1901); **35**, 1201 (1902).

Basizität nachzuweisen. Neuerdings fand K. A. Hofmann[1]), daß die Überchlorsäure vorzüglich kristallisierende schwer lösliche Oxoniumsalze ($\equiv O.ClO_4$) gibt und in dieser Hinsicht allen anderen Säuren überlegen ist. Sie ist nach den Untersuchungen dieses Forschers überhaupt ein vorzügliches Reagens auf schwach basische Substanzen. Mit den komplexen Säuren gaben zahlreiche Äther, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Säureester meist wohldefinierbare, salzartige Verbindungen, und es zeigte sich, daß diese Körper sich in ihrem Verhalten in nichts von Salzen schwacher stickstoffhaltiger Basen unterscheiden. Damit kam es zur allgemeinen Erkenntnis, daß die Eigenschaft, die beim Stickstoff schon längst augenfällig wurde, nämlich unter gewissen Einflüssen aus dem dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand überzugehen, auch dem Sauerstoff eigen ist, nur geht er aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand über. Es sind also basische Eigenschaften, die das Sauerstoffatom zu zeigen vermag.

Auch auf eine noch andere Art läßt sich meines Erachtens die Analogie zwischen Sauerstoff und Stickstoff erweisen. Durch die schönen Untersuchungen von E. Bamberger[2]) ist nachgewiesen worden, daß bei der Sulfurierung von aromatischen Aminen und speziell des Anilins der Angriff der Schwefelsäure zuerst an der Amidogruppe stattfindet. Das gebildete Sulfat spaltet leicht Wasser ab und geht in Sulfaminsäure über und in dieser erfolgt der Transport der Sulfogruppe aus der Seitenkette in den Kern durch molekulare Umlagerung:

$C_6H_5\cdot NH_2.H_2SO_4 \longrightarrow C_6H_5\cdot NH.SO_3H \longrightarrow C_6H_4(NH_2)(SO_3H)\ (o) \longrightarrow C_6H_4(NH_2)(SO_3H)\ (p)$ [3])

Beim Phenol beobachtete Baumann[4]) bereits 1878 eine ganz ähnliche Reaktion, als er fand, daß phenolschwefelsaures Kali

[1]) In Gemeinschaft mit Metzler, Lecher, Roth und Höbold, Ber. 43, 178, 183, 2630 (1910). — [2]) Ber. 30, 654, 2274 (1897). — [3]) Analog wie die Sulfurierung verläuft die Nitrierung (vgl. E. Bamberger, l. c.); vermutlich auch die Bromierung usw., siehe auch H. Wieland, Ber. 40, 4269 (1907). — [4]) Ber. 11, 1909 (1878); siehe auch Schmitt, Journ. f. prakt. Chem. 31, 409 (1885); Claisen und Hasse, Ber. 33, 3780 (1901) usw.

durch Erhitzen in das Kaliumsalz der Phenol-p-sulfosäure verwandelt wird:

$$C_6H_5 \cdot OSO_3K \longrightarrow HO \cdot C_6H_4 \cdot SO_3K$$ [1])

Um nun noch dem Einwande zu begegnen, daß jene Sauerstoffsalze Molekularverbindungen sind, ähnlich wie die Pikrate aromatischer Kohlenwasserstoffe, wies besonders Walden[2]) auf physikalisch-chemischem Wege nach, daß die Verbindungen des Dimethylpyrons mit Säuren Elektrolyte, also wirkliche Salze sind. Waldens Versuche erstreckten sich 1. auf den Birotationsrückgang des Traubenzuckers in Gegenwart von Dimethylpyron (Nachweis von Hydroxylionen); 2. auf die Verteilungskoeffizienten von Pikrinsäure bzw. Pikrinsäure und Dimethylpyron zwischen Wasser und Benzol; 3. auf die Gefrierpunktserniedrigung von reiner Salzsäure bzw. Salzsäure und Dimethylpyron in wässeriger Lösung; 4. auf die Ermittelung der elektrischen Leitfähigkeit von Dimethylpyron allein, sowie Dimethylpyron mit einer Säure (Pikrinsäure) a) in flüssigem Schwefeldioxyd, b) in Acetonitril, c) in Wasser.

Es ergab sich, daß Dimethylpyron eine schwache Base ist, stärker basisch als Harnstoff, aber wesentlich schwächer als Anilin. Zugleich ist das Dimethylpyron auch eine schwach saure Verbindung. Es vermag also sowohl Wasserstoff- als auch Hydroxylionen in gewissen Lösungen zu bilden, es ist ein amphoterer Körper.

Der Sauerstoff zeigt somit basische Eigenschaften, und man nimmt jetzt allgemein an, daß seine Salze mit Säuren ammoniumartige Salze sind. Diese Verbindungen, in denen der Sauerstoff also vierwertig reagiert, nennt man Oxoniumverbindungen[3]).

---

[1]) Es liegt nahe, anzunehmen, daß bei der Sulfurierung des Phenols auch zuerst ein Sauerstoffsalz des Phenols mit Schwefelsäure (etwa $C_6H_6O \cdot H_2SO_4$) gebildet wird, das aber sofort unter den üblichen Reaktionsbedingungen durch den ebenfalls nicht isolierbaren Schwefelsäurephenylester in die Sulfosäure verwandelt wird. — [2]) Ber. **34**, 4189 (1902); **35**, 1764 (1903). Vgl. auch Sackur, Ber. **35**, 1242 (1902). — [3]) E. Wedekind, Ber. **38**, 421 (1905).

Viele Oxoniumsalze formuliert man so, daß sie den Salzen tertiärer Stickstoffbasen entsprechen (I), andere lassen sich den quaternären Stickstoffbasen vergleichen und haben die Formel II.

I. C, C, O, H, Ac (Säurerest) II. C, C, O, Ac

Diese zwei Möglichkeiten kamen in Betracht, als Kehrmann [1]) beim Dimethylpyron ein wohlcharakterisiertes Jodmethylat erhalten hatte:

CH_3J — O — CH_3 . I — CH_3 — CO und J — O — H_3C . II — CH_3 — C — OCH_3

A. v. Baeyer [2]) fand nun, daß die Formel II am besten mit dem chemischen Verhalten des Jodmethylats in Einklang steht.

Bald nach Werners Auffindung der Xanthoniumbasen entdeckten H. Decker und Bünzly [3]) Salze des phenylierten Xanthoniums und Kehrmann und seine Mitarbeiter [4]) Salze des substituierten Phenylxanthoniums. Festigend für die Annahme des basischen vierwertigen Sauerstoffs wirkte dann die Auffindung der farbigen sogenannten Pyryliumsalze (oder, wie sie gelegentlich auch genannt werden, Pyroniumsalze) durch H. Decker und Th. v. Fellenberg [5]). Sie erhielten folgende typische Salzverbindungen (Ac = Säurerest):

O — Ac — Pheno- oder Benzo- [6]) pyryliumsalz

O — Ac — Naphthopyryliumsalz

O — Ac — Diphenopyryliumsalz

---

[1]) Ber. 39, 1299 (1906). — [2]) Ber. 43, 2337 (1910); vgl. auch K. A. Hofmann, Ber. 43, 2630 (1910). — [3]) Ber. 37, 2931 (1904). — [4]) Ber. 41, 3440 (1908); 42, 870 (1909); 44, 3505 (1911); 47, 3052 (1914); vgl. auch J. v. Braun und E. Aust, Ber. 49, 191 (1916). — [5]) Liebigs Ann. 356, 281 (1907); 364, 1 (1908). — [6]) Vgl. W. Dilthey, Journ. prakt. Chem. 94, 54 (1916).

die sich weder als Säureadditionsprodukte noch als Derivate des basischen Kohlenstoffs auffassen lassen, sondern sicher tertiär, d. h. mit drei Valenzen an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff enthalten mußten. „Der vierwertige basische Sauerstoff muß daher im Gebäude der Strukturchemie neben dem fünfwertigen Stickstoff, dem vierwertigen Schwefel und dem dreiwertigen Jod als gleichberechtigter Baustein betrachtet werden“[1]).

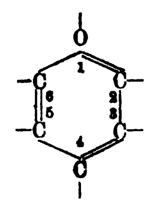
Als Verbindungen nach Art des Benzopyryliums erscheinen nach R. Willstätters[2]) schönen Untersuchungen auch die Blütenfarbstoffe. Nach diesem Forscher sind die farbigen Anthocyane und deren zuckerfreie Spaltungsprodukte die Anthocyanidine o-chinoide Oxoniumverbindungen, die sich von der nebenstehenden Formel ableiten, wobei X der Säurerest ist. Nun zeigen die meisten farbigen, wässerigen und alkoholischen Lösungen der Anthocyan- und Anthocyanidinbasen und -salze die Eigenschaft, sich zu entfärben und erst auf Zusatz von Säuren wieder farbig zu werden. Frühere Forscher hielten die erstere Erscheinung für eine Reduktion, Willstätter zeigte aber, daß hier, nach eventuell vorhergegangener hydrolytischer Zersetzung der Salze zu Farbbasen, eine Isomerisation dieser Oxoniumbasen zu Pseudobasen oder Carbinolen stattfindet, wobei der Sauerstoff aus dem vierwertigen in den zweiwertigen Zustand übergeht, z. B.:

Farbiges Salz → Violette Farbbase

→ Farblose Pseudobase.

[1]) Decker, l. c. — [2]) Liebigs Ann. **401**, 189 ff. (1913); **408**, 1 ff. (1915); **412**, 113 ff. (1916).

Verbindungen, die nur den Pyryliumring:



durch Methyl-, Methoxyl-, Phenyl- u. a. Gruppen substituiert enthalten, hat v. Baeyer[1]) zum Teil in Gemeinschaft mit J. Piccard[2]) und anderen Mitarbeitern später auch dargestellt. Wie zu erwarten war, zeigte es sich, daß auch der Sauerstoff in diesen Verbindungen ausgesprochen basische Eigenschaften besitzt und wohlcharakterisierte Salze, besonders Perchlorate, z. B. folgender Formeln:

2, 4, 6-Trimethylpyrylium-perchlorat

2, 6-Dimethyl-4-phenyl-pyryliumperchlorat

bildet. Dabei erwiesen sich die aliphatisch substituierten Pyryliumsalze als farblos. Das obige 4-phenylsubstituierte Perchlorat war dagegen schwefelgelb. Weitere phenylsubstituierte, farbige Pyryliumverbindungen gewann W. Dilthey[3]) auf anderem Wege. Auf seine Arbeiten sei verwiesen.

Mit Recht wird darauf hingewiesen[4]), daß man die Eigenschaft des Sauerstoffs, bei gewissen Reaktionen aus dem zweiwertigen in den vierwertigen Zustand überzugehen, zur genaueren Erklärung mancher Reaktionen heranziehen kann und daß so Bilder von dem Verlauf der Reaktionen entstehen, die wahr-

[1]) Ber. 43, 2337 (1910). — [2]) Liebigs Ann. 384, 208 (1911); 407, 332 (1915). — [3]) Journ. prakt. Chem. 94, 53 (1916); 95, 107 (1917); Ber. 50, 1008 (1917); 52, 1195, 2040 (1919); 53, 252, 261 (1920). — [4]) H. Kauffmann, „Die Valenzlehre“, S. 185 ff.

scheinlicher sind, als die bisher üblichen. Die Esterbildung erklärt man durch die Gleichung:

$$CH_3.COOH + HOC_2H_5 = CH_3.COOC_2H_5 + H_2O.$$

Durch diese Interpretation ist es nicht verständlich, warum die Esterifizierung durch Säuren, also durch Wasserstoffionen, so beschleunigt wird. Nun wies H. Goldschmidt[1]) bei seinen Untersuchungen über die Geschwindigkeit der Esterbildung nach, daß sich bei der Esterifizierung zuerst ein Wasserstoffion an den Alkohol addiert, wodurch das Ion $(C_2H_5)OH_2^{\cdot}$ gebildet wird. Dieses kann dann mit der Säure in folgender Weise reagieren:

$$C_2H_5OH_2^{\cdot} + CH_3.COOH = CH_3.COOC_2H_5 + H_2O + H^{\cdot}.$$

Primär wird demnach bei der Esterifizierung Säure, z. B. HCl, sich an den Sauerstoff des Alkohols anlagern und sekundär dissoziiert das so entstandene Oxoniumsalz in die Ionen:

$$\begin{matrix} H & & C_2H_5 \\ & >O< & \\ Cl & & H \end{matrix} \longrightarrow Cl' + \begin{matrix} H & & C_2H_5 \\ & >O< & \\ \cdot & & H \end{matrix}$$

Analog ist es mit der Ätherbildung aus Jodmethyl und Natriumalkoholat. Der bisherigen summarischen Erklärung durch die Gleichung:

$$C_2H_5ONa + JC_2H_5 = C_2H_5OC_2H_5 + NaJ$$

wird man noch eine Zwischenphase einschieben müssen, denn zunächst wird sich Jodmethyl an den Sauerstoff des Alkoholats addieren und ein Oxoniumsalz bilden, das dann nach einer anderen Richtung hin zerfällt:

$$\begin{matrix} C_2H_5 & & Na \\ & \diagdown O \diagup & \end{matrix} + JC_2H_5 = \begin{matrix} C_2H_5 & & Na \\ & >O< & \\ C_2H_5 & & J \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} C_2H_5 \\ | \\ O \\ | \\ C_2H_5 \end{matrix} + NaJ$$

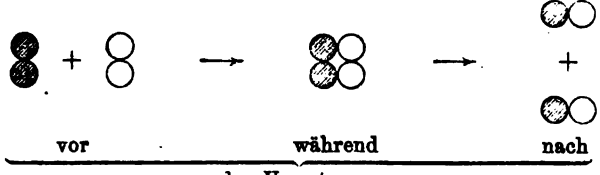
Weitere Beispiele s. l. c. und H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 581 (1908); E. Fromm, Liebigs Ann. **396**, 75 (1913).

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 581 (1908).

XIX.

A. Michaels System[1]).

Schon van 't Hoff hatte 1878 in seinen „Ansichten über organische Chemie" darauf hingewiesen[2]), daß man manche Reaktionen, die damals als Substitutionsvorgänge aufgefaßt wurden, durch Additionsreaktionen erklären könne. Zu der gleichen Ansicht kam A. Michael durch systematische Experimentaluntersuchungen. Seine Forschungen brachten ihn zu der Überzeugung, daß überhaupt Additionserscheinungen in der Chemie eine viel größere Rolle spielen, als man bisher annahm, und daß sie oft als Einleitungs- und Übergangsstadium für andere Zersetzungen dienen. Ein zutreffendes Bild für chemische Umsetzungen unter intermediärer Addition hatte Kekulé bereits vor mehr als fünfzig Jahren gegeben. Wir haben es bereits S. 150 kennen gelernt und bringen es hiermit in Erinnerung:



Freilich hätte man des öfteren Zwischenprodukte, wie sie dem Bilde während der Umsetzung entsprechen, erhalten müssen. Das war aber lange Zeit in nicht genügend einwandfreiem Maße möglich, und erst neuerdings mehren sich die Anzeichen für ihre allgemeine Existenz. So zwingt das Studium der Erscheinungen mehr und mehr zur Annahme solcher intermediären lockeren Verbindungen, und Emil Fischer hat dieser allgemeinen Empfindung 1907 mit den Worten Ausdruck verliehen: „... es bricht sich immer mehr die Überzeugung Bahn, daß allgemein, auch bei gewöhnlichen Substitutionsvorgängen, vorübergehende Additionen stattfinden, wie es schon Kekulé u. a. für wahrscheinlich erklärt haben" [vgl. seine Abhandlung „Zur Kenntnis der Waldenschen Umlagerung"[3])]. Emil Fischer hat denn auch, wie wir S. 168 ff.

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 32, 990 (1910). — [2]) Bd. I, S. 225, 244. — [3]) Ber. 40, 495 (1907); siehe auch Walden, Ber. 32, 1850 (1899).

sahen, diese Idee bereits weiter ausgebaut. Auch bei den katalytischen Wirkungen kommt man auf die alte Annahme, daß zunächst eine intermediäre Zwischenverbindung von Katalysator und Substrat entsteht, zurück, da sie in den meisten Fällen den Tatsachen am besten entspricht[1]).

Neuerdings werden die Methoden zahlreicher, mit denen man solche Zwischenprodukte nachweisen kann. Außer auf die schon besprochenen optischen Methoden sei noch auf die sogenannte thermische Analyse[2]) hingewiesen. Sie wurde bereits von R. Kremann[3]), Ph. Guye und Schülern, Holleman[4]), sowie J. Schmidlin[5]) für die organische Chemie nutzbar gemacht.

A. Michael, von der Allgemeingültigkeit des Kekuléschen Bildes überzeugt, suchte nun den treibenden Kräften nachzuspüren, die dieses allgemeine Schema chemischer Reaktionen verwirklichen, und er knüpft da an, wo das Affinitätsproblem seinen sichersten Halt hat, an der Energetik. Seine Versuche, Valenz und Verlauf chemischer Vorgänge auf die Energieverhältnisse der Atome zurückzuführen, sind in einer Anzahl von Abhandlungen niedergelegt[6]). Hier können nur die Grundzüge der Michaelschen Theorie klargelegt und damit eine Einleitung in das Studium derselben gegeben werden. Um Mißverständnisse bei den zum Teil subtilen Begriffsbestimmungen und Ausführungen zu vermeiden, führe ich öfter als sonst die eigenen Worte des Autors an.

Jedes Atom stellt eine gewisse Menge potentieller chemischer Energie dar. Jedes ungesättigte (freie) Atom hat ein mehr oder weniger ausgebildetes Streben nach einem Zustand größerer Stabilität. Wenn es keine anderen Atome findet, so verbindet es sich eventuell mit einem oder mehreren Atomen gleicher Art. Indem sich so z. B. zwei Atome Chlor zu einem Molekül vereinigen, wird ihre freie Energie zum Teil in Wärme verwandelt.

---

[1]) G. Bredig, Ber. **41**, 754 (1908); ebenda auch Lit. — [2]) S. R. Kremann, „Über die Anwendung der thermischen Analyse zum Nachweis chemischer Verbindungen" in Bd. **14** der Sammlung chem. u. techn.-chem. Vorträge, S. 213 ff. (1909). — [3]) Wien. Monatshefte **25**, 1215 (1904); **27**, 125 (1906); **28**, 44, 79 (1907) usw. — [4]) Die direkte Einführung von Substituenten in den Benzolkern, S. 26 ff. und a. a. O. Leipzig 1910. — [5]) Schmidlin und Rud. Lang, Ber. **43**, 2806 (1910); **45**, 899 (1912). — [6]) Journ. f. prakt. Chem. **37**, 523 (1888); **40**, 179 (1891); **60**, 286, 409 (1899); **68**, 487 (1903); **75**, 105 (1907); siehe auch **33**, **34**, **36**, **38**, **39**, 203, 2138, 2143, 2149, 2153, 2157, 2569 (1906). „Stereoisomerism and Law of Entropie", Amer. Chem. Journ. **1908**, 1.

Ein nicht unerheblicher Teil freier Energie bleibt aber dem Chlormolekül erhalten. Bromatome und Brommoleküle weisen einen analogen, allerdings geringeren Überschuß freier Energie auf, und in ähnlicher Weise ist es mit allen Atomen und mit allen Molekülen homogener und heterogener Atome.

Das Bestreben der Atome, sich untereinander zu verbinden, nennt Michael Polymerisation, und er legt dar, wie dieselbe eine periodische Funktion des Atomgewichtes ist. Auf diese sehr interessanten Ausführungen kann hier nur verwiesen werden[1].

Wenn sich nun z. B. Natrium mit Chlor umsetzt, so geschieht das im Lichte der Kekulé-Michaelschen Auffassung wie folgt: Kommt ein Molekül Natrium in die Anziehungssphäre eines Chlormoleküls, so ziehen sich die freien Energien der Metallatome und Halogenatome stark an. Sie verschmelzen zu einem Doppelmolekül. Da sich nun aber Natrium und Chlor derart gegenseitig sättigen, daß die gebundene Energie zwischen den gleichartigen Atomen im Doppelmolekül nicht mehr ausreicht, um sie zusammenzuhalten, so zerfällt das Doppelmolekül in zwei Moleküle Kochsalz. Deutet man die freie Energie durch punktierte, die gebundene durch ausgezogene Striche an, so können wir den obigen Prozeß wie folgt darstellen:

$$\begin{array}{l}\cdots\cdots Na \\ \qquad | \\ \cdots\cdots Na\end{array} + \begin{array}{l} Cl\cdots\cdots \\ \\ Cl\cdots\cdots\end{array} = \begin{array}{l} .Na-Cl. \\ \;\;\;|\qquad | \\ .Na-Cl.\end{array} = 2\,\dot{Na}-\dot{Cl}.$$

Bei dieser Umsetzung wird nicht nur die freie Energie der Natrium- und Chloratome in gebundene Energie und Wärme verwandelt, sondern ihre gebundene Energie verschwindet mehr oder weniger, um als gebundene Energie zwischen Natrium und Chlor und wohl auch zum Teil als Wärme aufzutreten.

Bei anderen Umsetzungen ist — der Natur der Elemente entsprechend — der Ausgleich nicht so vollständig. Wenn z. B. Chlormoleküle auf ein Magnesiummolekül wirken, so wird bei ihrer Reaktion zwar die Anziehung zwischen den Magnesiumatomen aufgehoben, aber der Zusammenhang der Chloratome untereinander kann nicht völlig durch die Energie der schwächeren Magnesiumatome vernichtet werden. Es wird deshalb nach Michael hier ein Molekül gebildet, in dem nicht nur zwischen

[1] Journ. f. prakt. Chem. 60, 298 ff. (1899).

den Chloratomen ein Rest der ursprünglichen, gebundenen Energie wirksam ist, sondern dieselben müssen bedeutend mehr freie chemische Energie besitzen als das Chloratom des Kochsalzmoleküls:

$$\begin{array}{c} Mg \\ | \\ \cdots Mg \end{array} + 2 \begin{array}{c} Cl\cdots \\ | \\ Cl\cdots \end{array} = 2\,\dot{M}g\langle\begin{array}{c} Cl\cdots \\ | \\ Cl\cdots \end{array}$$

Dagegen neutralisieren sich die Atome von Magnesium und Sauerstoff bei ihrer Vereinigung fast völlig, und aus diesem Grunde ist das Magnesiumoxyd ein chemisch so indifferenter Körper. Im Gegensatze hierzu vermag der Sauerstoff bei den Alkalimetallen die gebundene Energie der Metallatome nicht mehr völlig aufzuheben, und es entstehen daher Oxyde, deren Metallatome nicht allein an Sauerstoff, sondern auch aneinander unmittelbar gebunden sind usw.

Während man also bisher annahm, die Valenz wäre ein Maß für die gesamte Affinität des Atoms, ist sie nach Michael „lediglich ein rohes Maß für die Resultante der gebundenen, mittelbar oder unmittelbar wirkenden chemischen Kräfte, die am Atom zur Geltung kommen[1])".

Nun kam Michael weiter zu der Überzeugung, daß die Vorgänge, die sich beim Ausgleiche der atomaren chemischen Verwandtschaften abspielen, mit dem allgemeinen Bestreben der Säuren, sich zu neutralisieren, in Beziehung zu setzen sind. „Der bekannte Satz, daß jedes System zu derjenigen Anordnung strebt, bei welcher das Maximum der Entropie erreicht wird, läßt sich zur Verfolgung organischer Vorgänge gebrauchen, wenn man im obigen Satz chemische Neutralisation an die Stelle der Entropie bringt, namentlich bei solchen Reaktionen mit Erfolg, bei denen ungesättigte Atome ins Spiel kommen, da in solchen Fällen die günstigere der möglichen Neutralisationsphasen sich vorhersehen läßt." Dies sogenannte Michaelsche Neutralisationsprinzip kann man kurz folgendermaßen aussprechen: „Jedes chemische System strebt zu der Anordnung, bei der das Maximum chemischer Neutralisation erreicht ist[2])."

Die Gegensätze, die nun zu einer Neutralisation gehören, sucht Michael in erster Linie in den Atomen selbst. Er unterscheidet positive und negative kleinste Teilchen. Stark negative

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 68, 489 (1903). — [2]) Ebenda 60, 292, 300 (1899).

Elemente sind die Halogene, besonders Chlor, schwächer negativ sind bereits Sauerstoff und Stickstoff. Als stark positive Elemente müssen Kalium und Natrium gelten. Magnesium und Silber sind schon schwächer, ganz schwach positiv ist Quecksilber.

Jede chemische Verbindung, auch wenn sie nach den Valenzformeln als gesättigt anzusehen ist, enthält noch freie chemische Energie in größerem oder geringerem Betrage, da sich die freien Energien der Atome kaum je vollständig gegeneinander auszugleichen vermögen. Die freie chemische Energie aber bedingt zusammen mit den Affinitätsverhältnissen das chemische Potential eines Systems. „Die Bedeutung dieses Begriffes geht aus folgendem Satze hervor: Damit eine Reaktion zustandekommen kann, bedarf es eines hinreichenden chemischen Potentials. Dieses ist abhängig von zwei Faktoren, erstens freier chemischer Energie und zweitens Affinität zwischen den aufeinander reagierenden Atomen; weder das eine noch das andere vermag für sich allein eine Reaktion zu bewirken [1]".

Die Eigenschaften des Kohlenstoffs stehen in voller Übereinstimmung mit seiner Stellung im periodischen System der Elemente. Darauf hat schon van 't Hoff hingewiesen [2]). Er hatte betont, daß der Kohlenstoff an dem Wendepunkte der verschiedensten Elementarpaare steht, woraus sich seine Fähigkeit erklärt, sich mit den meisten anderen Elementen zu verbinden. Nun wird aber die chemische Beschaffenheit eines Elementes von den von ihm gebundenen Atomen beeinflußt, und van 't Hoff führte aus, daß der Kohlenstoff bei seiner relativen Indifferenz äußerst empfindlich gegen solche Einflüsse sein müsse und daß sich seine Eigenschaftsveränderungen in der Richtung dieser Einflüsse bewegen. Jedes Element vermag somit unter entsprechenden Bedingungen seinen Charakter dem Kohlenstoff mehr oder weniger mitzuteilen. Diese für das Verständnis der organischen Chemie ungemein wichtige, ja grundlegende Eigenschaft des Kohlenstoffs nennt Michael seine „chemische Plastizität" [3]). Nur das positive Element Wasserstoff läßt sich in der gleichen Eigenschaft dem Kohlenstoff einigermaßen an die Seite stellen. In seinem Grundcharakter ist der Kohlenstoff ein schwach negatives

[1]) Liebigs Ann. 363, 21 ff. (1908). — [2]) Ansichten über die organische Chemie I, S. 280; II, S. 242 (1878—1881). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 60, 325 (1899).

Element. „Der positiv-negative Gegensatz zwischen Wasserstoff und Kohlenstoff ist offenbar nicht erheblich, und dies ist wohl der Grund, daß schon geringe Veränderungen in der Konstitution organischer Verbindungen die Eigenschaften derselben so wesentlich beeinflussen[1]".

Besondere Vorstellungen entwickelt dann Michael noch über den ungesättigten Charakter. Aus der Erfahrung, daß freies Methyl nicht existiert, folgt, daß drei an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome die Selbstpolymerisationsfähigkeit des Kohlenstoffs nicht aufheben können. Indem Methyl sich mit Methyl verbindet, treten die vorher ungesättigten Kohlenstoffatome in den Zustand chemischer Verbindung. Gleichzeitig findet eine Veränderung in den chemischen Verhältnissen von Kohlenstoff und Wasserstoff statt. „Nimmt man von jedem der Kohlenstoffatome des Äthers je ein Wasserstoffatom weg, so kann die vorher gegen diese Wasserstoffatome gebrauchte Energie zum Teil in vermehrte Atombewegung der Kohlenstoffatome, zum Teil zur Verstärkung der Selbstsättigung derselben und zum Teil auch zur Überführung einer anderen Verwandtschaftsbeziehung desselben zu den übrigbleibenden Wasserstoffatomen gebraucht werden." In der vermehrten Selbstsättigung der Kohlenstoffatome liegt der Grund dafür, daß die ungesättigten Kohlenstoffatome des Äthylens sich nicht polymerisieren. „Es liegt auf der Hand, daß, wenn mehrere Kohlenstoffatome in einem Molekül gleichzeitig ungesättigt werden, solche Beziehungen der vermehrten Selbstsättigung zwischen den am nächsten liegenden, also zwischen den direkt verbundenen Atomen, eintreten müssen, und daß ferner, wenn eine ungerade Zahl solcher ungesättigter Atome vorhanden ist, die vereinzelten ungesättigten Atome von zwei Molekülen mit einfacher chemischer Bindung zusammentreten werden, ausgenommen den Fall, daß dieser Kohlenstoff unter sehr stark negativen Einflüssen steht. Nach dieser Auffassung des Ungesättigtseins ist ein solches zweigliederiges Atomsystem nicht allein eine Aufspeicherung von potentieller chemischer Energie, sondern in demselben hat auch die Selbstsättigung der betreffenden ungesättigten Atome zugenommen[2]." In diesem Sinne will Michael den Begriff des Ungesättigtseins für jedes ungesättigte Atomsystem verstanden wissen.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 37, 522 (1888). — [2]) Ebenda 60, 298 (1899).

Indem die Elemente der anorganischen Chemie sich in mannigfachster Weise miteinander vereinigen, entstehen oft chemische Verbindungen, bei denen gewisse Atome im Molekül ausgeprägtere positive oder negative Eigenschaften haben, z. B. Natracetessigester,

$$\underset{+\quad -}{CH_3.\overset{ONa}{\overset{|}{C}}—CHCOOC_2H_5},$$

und überhaupt Verbindungen mit den Atomgruppen:

$$CH_3.\overset{OMe}{\overset{|}{C}}—C—; \qquad CH_3—\overset{OMe}{\overset{|}{C}}—NH; \qquad =\overset{OMe}{\overset{|}{N}}—O.$$
$$+\;-\qquad\qquad +\;-\qquad\qquad +\;-$$

Wirkt z. B. Jodmethyl auf Derivate dieser Typen ein, so wird die Trennung des Jods vom Methyl hauptsächlich durch die Verwandtschaft von Me(tall) zu Jod, verbunden mit dem an Metall gebundenen Sauerstoff, oder von einem der ungesättigten Atome zum Methyl bedingt. „Je positiver das Metall ist, desto mehr geht die Reaktion zugunsten der Verbindung von Methyl mit dem negativsten der ungesättigten Atome vor sich, da die Verwandtschaft des direkt mit dem Metall verbundenen Sauerstoffs zum positiven Methyl relativ bedeutend mehr vermindert wird, als die eines räumlich viel entfernteren ungesättigten Atoms. Es wird daher in diesem Falle die Tendenz nach Verbindung des ungesättigten Atoms mit Methyl vergrößert. Wenn man dagegen die Verwandtschaften der ungesättigten Atome in irgend einer Weise so abändert, daß ihre Affinität zum Methyl mehr als die des Metall-Sauerstoffs verringert wird, so wird durch diese Änderung die Tendenz der Reaktion, durch Substitution zu erfolgen, begünstigt. Mit Natracetessigester und Methyljodid geht die Reaktion unter Bildung von C-Homologen vor sich.“ Daher entsteht Methylacetessigester entweder durch Addition und Abspaltung in der folgenden Weise:

$$CH_3.\overset{ONa}{\overset{|}{\underset{+}{C}}}—\underset{-}{CH}.COOC_2H_5 + \underset{-\;+}{JCH_3} = CH_3.\overset{ONa}{\overset{|}{\underset{\underset{J}{|}}{C}}}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.COOC_2H_5\,^{1)}$$

$$CH_3\cdot—\overset{ONa}{\overset{|}{\underset{\underset{[CH_3]}{|}}{C}}}——\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}HCOOC_2H_5 = NaJ + CH_3.\overset{O}{\overset{||}{C}}—\underset{\underset{CH_3}{|}}{CH}.COOC_2H_5$$

---

1) Einmal glaubte Michael [siehe Ber. 38, 3220 (1905)] solche Additionsverbindungen, die dem Bilde II in Kekulés Schema entsprechen würden,

oder es gewinnen die Verwandtschaften von Natrium zum Jod und des Methyls zu dem relativ negativsten der ungesättigten Kohlenstoffatome die Oberhand. „Ersetzt man Methyl im Natracetessigester durch das relativ negative Carboxyläthyl, so nimmt die Verwandtschaft von dem an Metall gebundenen Sauerstoff zum Methyl zu, während die Polymerisationsfähigkeit des ungesättigten Methinkohlenstoffatoms abnimmt; es wird daher die Substitution begünstigt, und in der Tat ist die Bildung von C-Homologen und Kaliumoxalessigester schwierig und nur mit geringer Ausbeute ausführbar. Wenn im Kaliumoxalessigester nur wenig Streben zur Kohlenstoffhomologie vorliegt, so muß durch Ersatz von Kalium durch das weniger positive Silber die O-Homologie begünstigt werden, und wirklich erhält man Methoxylfumarsäureester reichlich auf diese Weise[1])". „Wendet man den Begriff der chemischen Plastizität des Kohlenstoffs auf obige Auffassung der Acetessigestersynthese an, so sind die beobachteten Verschiedenheiten noch leichter verständlich. Im Natriumacetessigester ist Metallsauerstoff und Methinkohlenstoff in der gleichen Stellung gegen Methyl; ersetzt man diese Gruppe nun durch das negative Carboxäthyl, so findet beim Methinkohlenstoff eine relativ viel größere Negativitätserhöhung statt als beim Metallsauerstoff, und bei der Einwirkung von Methyljodid wird die Möglichkeit der C-Bindung desto geringer."

So setzte Michael an die Stelle der alten Anschauungen über die doppelten Umsetzungen neue, auf das Neutralisationsprinzip gestützte, und gab folgende allgemeine Regel: „Die günstigste Neutralisation bei jeder Umsetzung wird dadurch erreicht, daß die mit den ausgeprägtesten chemischen Eigenschaften begabten Atome oder Radikale sich vereinigen; im Falle die reagierenden Körper keine un-

---

erhalten zu haben, als er Chloressigester auf Natracetessigester und Natriummalonester einwirken ließ. Indessen zeigte C. Paal [siehe Ber. **39**, 1436 (1906)], ohne an der Existenzmöglichkeit solcher Additionsverbindungen zu zweifeln, daß in dem vorliegenden Falle „der Einwirkung des Chloressigesters auf den Natriummalonester in normaler Weise die Bildung von Chlornatrium und Äthenyltricarbonsäureester stattgefunden hat; nur wird bei Anwesenheit von Benzol das Kochsalz nicht kristallinisch abgeschieden, sondern bleibt in kolloidaler Lösung". Was Michael somit für eine Additionsverbindung gehalten hatte, war nichts anderes als eine Adsorptionsverbindung des Chlornatrium-Organosols.

[1]) l. c., S. 320.

gesättigten Atome oder Atomsysteme mit sogenannter doppelter Bindung mit gleichzeitiger Möglichkeit eines Sättigungswechsels unter denselben enthalten, so verbinden sich die übrigbleibenden Reste. Anderenfalls hängt der weitere Verlauf der Reaktion von den Affinitätsverhältnissen der Atome ab, die sich an dem Umsatz beteiligen können[1]).“

Nun wies schon van ’t Hoff darauf hin[2]), daß bei der Gesamtverwandtschaft, die zwei Atome im Molekül zueinander haben, nicht allein die Natur der Atome (positiv-negativer Gegensatz) in Betracht kommt, sondern auch ihre räumliche Stellung. Man kann die Gesamtverwandtschaft deshalb zergliedern in eine mittelbare, durch direkte Bindung oder durch andere Atome vor sich gehende, und in eine unmittelbare, räumliche Wirkung. Für die Reihenfolge der räumlichen Entfernung gibt Michael bei Fettderivaten normaler Struktur ein Schema, zu dessen Verständnis folgendes vorhergeschickt sei. In Anlehnung an die Genfer Nomenklatur wird eine Kette von Atomen derart mit Ziffern versehen, daß, von einem C-Atom ausgehend, nicht nur die Kohlenstoffatome, sondern auch die anderen Atome Nummern erhalten, z. B.:

$$\begin{array}{cccccc} 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 \\ H_2 & H_2 & H_2 & H_2 & H_2 & H_2 \\ C- & C- & C- & C- & C- & C- \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \end{array}.$$

Nach unseren jetzigen Kenntnissen wird dann der gegenseitige Gesamteinfluß, der von einem Atom gegenüber allen anderen Atomen im Molekül ausgeübt wird, am besten durch folgende Stellungsskala der Atome dargestellt:

$$1—2—3—5—6—4—7—(9—10—11)—8.$$

Durch 1—2 usw. werden direkt miteinander verbundene Atome bezeichnet. Der Grad der Wirkung nimmt hierbei der Reihe entsprechend ab.

Denken wir uns z. B. im CH_4 eines der (positiven) Wasserstoffatome durch ein Kohlenstoffatom ersetzt, so wird in $\overset{1}{C}H_3 . \overset{2}{C}$ der Methankohlenstoff $\overset{1}{C}$ wesentlich negativer sein als vorher.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 60, 324 (1899). — [2]) Ansichten über organische Chemie 1, 284; 2, 252.

Treten aber an $\overset{2}{C}$ drei Wasserstoffatome, so lehrt das Verhalten von $\overset{1}{C}H_3.\overset{2}{C}\overset{3}{H}_3$, daß $\overset{1}{C}$ nun positiver ist als in CH_4. Das kann nur daher kommen, daß der Gesamteinfluß von $\overset{3}{H}_3$ größer ist als der von $\overset{2}{C}$ allein. „Während die Stellungen 2 und 3 von der allergrößten Bedeutung sind, findet man, daß 4 untergeordneter ist, und zwar spielt sie eine geringere Rolle als 5 und 6. Der Grund dieser Verhältnisse ist darin zu suchen, daß der mittelbare Einfluß von 4 geringer als 3 ist und ungleich weniger bedeutet als 2; bei der Stellung 4 spielt sogar der mittelbare Einfluß eine so untergeordnete Rolle, daß man für die meisten Fälle 4—5—6—7 als gleichbedeutend annehmen darf. Offenbar handelt es sich von der Stellung 4 an weit mehr um die unmittelbare räumliche Entfernung der Atome, und daher kommt es, daß 5 und 6 einen bedeutenderen Gesamteinfluß als 4 auf 1 ausüben." Die relativen Stellungen von 9, 10 und 11 untereinander sind unsicher, und überhaupt ist die Skala nur nach dem *augenblicklichen* Stand unserer Kenntnisse zusammengestellt.

Die Ameisensäure:

$$\overset{1}{H}\overset{2}{O}\underset{O}{\overset{3}{C}}\overset{4}{H}$$

ist von den Säuren der Reihe $C_nH_{2n+1}.COOH$ weitaus die stärkste. Ersetzt man das Wasserstoffatom 4 durch CH_3, so entsteht:

$$\overset{1}{H}\overset{2}{O}\underset{O}{\overset{3}{C}}\overset{4}{C}\overset{5}{H}_3.$$

Hier befinden sich ein Kohlenstoffatom in der untergeordneten Stellung 4, drei (positive) Wasserstoffatome aber in der bedeutungsvollen Stellung 5. Die abgeleitete Säure muß deshalb bedeutend schwächer sein als die ursprüngliche, und in der Tat ist die Affinitätskonstante K der Essigsäure rund zwölfmal kleiner als die der Ameisensäure. Ein solcher Sprung in der Stärke der Säuren kann sich bei den gesättigten einbasischen Fettsäuren nicht wiederholen, denn bei der Ableitung der Propionsäure aus der Essigsäure handelt es sich um den Ersatz von einem Wasserstoffatom durch den negativen Kohlenstoff. Dabei kommt Kohlenstoff in die wichtige fünfte Stelle, drei neue Wasserstoffatome aber in die wenig einflußreiche Stelle 6. (Weitere Beispiele siehe Journ. f. prakt. Chem. **60**, 333 ff.)

Diese Ideen Michaels wurden neuerdings von C. G. Derick[1]) auf eine quantitative Basis gestellt und berichtigt. Für das beste Maß der Affinität hält Derick den Wechsel der freien Affinität, wie er durch die Affinitätskonstante K (Ionisationskonstante) bei Säuren und Basen zum Ausdruck kommt. Er zeigte, daß die freie Energie der Ionisation für negativ substituierte einbasische Säuren der Fettreihe in wässeriger Lösung (bei 25°) sich additiv aus den getrennten Wirkungen jedes Atoms im Molekül zusammensetzt. Daraus folgt, daß die Stellung eines negativen Substituenten in einer Fettsäure mit Sicherheit bestimmt werden kann, wenn der Einfluß des in Frage stehenden Substituenten bekannt ist.

Aus Gründen, die in den Originalabhandlungen nachgelesen werden müssen, wird der Gesamteinfluß eines gegebenen Substituenten auf eine gegebene ionisierbare Gruppe (der sogenannte Platzfaktor) ausgedrückt durch:

$$\text{Platzfaktor} = \frac{\log K \text{ (der unsubstituierten Säure)}}{\log K \text{ (der gleichen substituierten Säure)}} - 1.$$

Soll z. B. der Einfluß des Cl-Atoms in α-Chlorbuttersäure auf ihre COOH-Gruppe bestimmt werden, so ist folgendes zu bedenken. In dem Reste CH_3–CH_2–CH–COOH muß der Einfluß der Atome auf die Ionisation der COOH-Gruppe derselbe sein wie in der unsubstituierten Buttersäure, wenn man den Einfluß eines Wasserstoffatoms vernachlässigt. Für Buttersäure ist $K = 1{,}56 \times 10^{-5}$ und $\log K = -4{,}807$. Für α-Cl-Buttersäure ist $K = 1{,}39 \times 10^{-3}$ und $\log K = -2{,}857$, folglich:

$$\text{Platzfaktor} = \frac{-4{,}807}{-2{,}857} - 1 = 0{,}6826.$$

In analoger Weise kann man den Einfluß aller Substituenten zahlenmäßig ausdrücken, wenn man die Ionisationskonstanten der Säuren und Basen kennt, die sie substituieren.

So ergaben sich z. B. für α-β-γ-δ-Cl-Buttersäure die Platzfaktoren: 0,6825, 0,1873, 0,0627 und 0,0229. Setzt man den α-Platzfaktor gleich 1 und bildet das Verhältnis der anderen, so erhält man:

$$1 : \frac{1}{3} : \frac{1}{9} : \frac{1}{27}.$$

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. **33**, 1152, 1162, 1167, 1181 (1911); **34**, 74 (1912). Siehe hierzu R. Wegscheider, Zeitschr. f. Elektrochem. **18**, 277 (1912).

Das heißt: Die Wirkung der Substitution von Cl in β-Stellung ist nur $\frac{1}{3}$ der in α-Stellung, der in γ- und δ-Stellung nur $\frac{1}{9}$ bzw. $\frac{1}{27}$ der in α-Stellung. Die gleiche Gesetzmäßigkeit fand man für Br, J, OH und C_6H_5.

Vermittelst des Neutralisationsprinzips läßt sich aber noch eine größere Anzahl von Erscheinungen umfassen, wenn man die Gesetze der Neutralisation von Säuren durch Basen auf die Vorgänge überträgt, die sich beim Ausgleich der atomeren chemischen Affinitäten abspielen. „Gerade wie sich die schwächste Säure mit einem geringen, obwohl fast verschwindend kleinen Anteil der zur Sättigung der gesamten Säuremenge ungenügend vorhandenen Base verbindet, so wird auch das schwächste mit dem stärksten Atom um den Affinitätsausgleich konkurrieren, vorausgesetzt, daß es sich dabei nur um die Bildung einer existenzfähigen Verbindung und um einen unter Entropievermehrung vor sich gehenden Zerfall handelt." Je ähnlicher die konkurrierenden Atome der Doppelmoleküle in ihren Affinitäten zum dritten Atom sind, desto weniger verschieden wird die relative Anzahl der sich bildenden beiden Molekülarten sein[1]).

Nehmen wir bei einem Additionsvorgange an, daß die Atome A und B eines Moleküls ungleiche Verwandtschaften zu den Bestandteilen C und D eines Addents CD besitzen. „Hat dabei A eine größere Affinität zu C als B, so wird eine Addition erfolgen, wenn die durch $AC + BD$ ausgedrückten Verwandtschaften größer als CD sind, und um so leichter und vollständiger, je bedeutender dieses Übergewicht ist. Bei der Addition kommt aber nicht nur die Affinität von A zu C und von B zu D, sondern auch die von A und D und von B zu C zur Wirkung, und es ist daher die Möglichkeit vorhanden, daß nicht allein die Gruppierung $AC - BD$, sondern auch $AD - BC$ entsteht, und zwar letztere in zunehmender Proportion, je näher die zwei Glieder $AC + BD > AD + BC$ zusammenliegen. Ändert man diese Verhältnisse in irgend einer Weise, so daß die Verwandtschaft von A zu C relativ mehr zunimmt als die von B zu C, so muß die Bildung von $AC - BD$ auf Kosten von $AD - BC$ zunehmen, und wenn B eine größere Verwandtschaft als A zu D hat, so kann

[1]) Michael, Journ. f. prakt. Chem. 60, 324 (1899).

es vorkommen, daß die Menge des gebildeten $AD - BC$ verhältnismäßig zu gering ist, um berücksichtigt zu werden[1]."

„In der anorganischen Chemie handelt es sich um die gegenseitige Einwirkung von zwei Elektrolyten; bei organischen Reaktionen kommt es nur auf einen Elektrolyt an, und ob darin der Unterschied liegt oder nicht, so ist doch sicher, daß im letzten Falle eine gleichzeitige Zunahme der Verwandtschaften von A und B zu C und D zugunsten der relativ größeren Bildung von $AC - BD$ ausfallen wird, wenn A zu C eine ausgeprägtere Affinität als B zu D hat, oder, ohne Änderung von A und B, wenn CD derartig geändert wird, daß der energiereichere Teil C in seiner chemischen Verwandtschaft zu A eine Erhöhung erleidet, so fällt dieser Wechsel wieder zugunsten der Entstehung von $AC - BD$ aus[2]." Diese aus der Neutralisationsregel sich ergebenden Beziehungen faßt Michael unter dem Namen „Verteilungsprinzip" zusammen. Es vermag uns die oft beobachtete Tatsache zu erklären, daß Umsetzungen manchmal unter Bildung eines einzigen, manchmal von mehreren Derivaten verlaufen.

Vom Standpunkte des Verteilungsprinzips sind Additions-[3]) und Polymerisationsvorgänge[4]) leicht verfolgbar. Komplizierter gestalten sich die Verhältnisse bei den Substitutions- und Abspaltungsprozessen. Hierbei kann zweierlei hinzukommen: einmal die Energie, die notwendig ist, um Atome im organischen Molekül zu trennen, und dann die Affinitätsverhältnisse zwischen diesen Atomen und denen des angreifenden Reagenzes. Auch diese Reaktionen kann man nach Michael mit dem Verteilungsprinzip behandeln, wenn man folgenden Satz gelten läßt: „Der Ersatz eines an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatoms durch ein Radikal veranlaßt eine relative Vermehrung der positiven oder negativen Energie in den übrigbleibenden Atomen im Molekül, je nachdem das eingeführte Radikal eine positive oder negative Wirkung im Vergleich zum ersetzten Wasserstoff besitzt. Handelt es sich um eine positive Wirkung, so wird die Haftenergie der Kohlenstoffatome zu solchen Atomen vermehrt, die zum Kohlenstoff relativ negativ sind, dagegen wird sie zum relativ positiven Wasserstoff

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 60, 339 ff. (1899). — [2]) Ebenda, S. 341. — [3]) Ebenda; ferner Ber. 39, 2140, 2143 ff. (1906). — [4]) Journ. f. prakt. Chem. 60, 437—443 (1899).

vermindert. Die Einführung eines relativ negativen Radikals vermindert die Haftenergie des Kohlenstoffs zu sämtlichen Atomen im Molekül[1])."

Neuerdings haben A. Michael und H. Leupold[2]) den Verlauf intramolekularer Umlagerungen bei den Alkylbromiden studiert und einen experimentellen Beitrag zur Frage nach der Ursache des Gleichgewichtszustandes bei umkehrbaren Reaktionen geliefert. Untersucht wurden die Umlagerungen von Propylbromiden, Butylbromiden usw. Es zeigte sich, daß sich z. B. sowohl Isobutylbromid $(CH_3)_2CH.CH_2Br$ als auch tertiäres Butylbromid $(CH_3)_3CBr$ gegenseitig ineinander umlagern, freilich mit verschiedener Geschwindigkeit. Das Isobutylbromid lagert sich leichter in tertiäres Butylbromid um als umgekehrt. Nach 15 stündigem Erhitzen im flüssigen Zustande auf 140° ist es zu 74 Proz. in das tertiäre Bromid verwandelt. Bei dieser Temperatur kann das tertiäre Bromid überhaupt noch nicht in das sekundäre verwandelt werden. Bei 184° wird Isobutylbromid bereits nach zwei bis drei Stunden zu 74 Proz. tertiäres Bromid umgelagert, das tertiäre Bromid geht aber in der gleichen Zeit nur zu 1 bis 2 Proz. in Isobromid über. Erst wenn man das Isobromid einige Stunden auf 262° erhitzt, wird es zu 74 Proz. in tertiäres Bromid verwandelt. Bei diesem Prozentsatz tertiären Bromids ist ein Gleichgewicht erreicht, denn mag man Isobutyl- oder tertiäres Butylbromid durch Erhitzen umlagern, auch unter den günstigsten Bedingungen besteht in beiden Fällen das Umlagerungsgemisch stets aus 74 Proz. tertiärem und 26 Proz. Isobutylbromid. Die schwierigere Isomerisierung des tertiären Derivats im Vergleich zum Isoderivat hat ihren Grund darin, daß ersteres ärmer an freier chemischer Energie ist als letzteres.

Eine primäre Zersetzung bzw. Dissoziation der Bromide findet bei den Versuchstemperaturen in erheblichem Maße nicht statt. Darum kann man die Umlagerung nicht durch die Annahme erklären, daß vorher Dissoziation stattgefunden habe, so etwa, daß sich zuerst Bromwasserstoff abspaltete und dann in anderer Richtung wieder anlagerte. Analog, wenn auch nicht so günstig, liegt die Sache bei den Propylbromiden. Darum erklären Michael und

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 75, 105 ff. (1907); s. auch ebenda 60. — [2]) Liebigs Ann. 379, 263 ff. (1911).

Leupold diese Umlagerungen vom Standpunkte des Entropiegesetzes wie folgt: „Wenn man z. B. Bromwasserstoff an Propylen addiert, so muß der Vorgang sich so gestalten, daß dabei das Maximum der Entropie unter den gegebenen Bedingungen erreicht wird, wobei die vorhandene freie chemische Energie möglichst vollständig in gebundene chemische Energie und Wärme umgewandelt wird. Damit jedoch die Addition vor sich gehen kann, muß zunächst ein chemischer Widerstand überwunden werden, nämlich, es muß eine gewisse Kraft aufgewendet werden, um die zwischen Brom und Wasserstoff wirkende gebundene chemische Energie aufzuheben bzw. bis zu einem gewissen Grade zu reduzieren. Weil nun die Größe des Widerstandes sowohl bei der Bildung des primären als auch bei der des sekundären Propylbromids dieselbe ist, so wird die Addition in der direkten Bildung desjenigen der beiden möglichen Isomeren bestehen, das die größere Bildungswärme besitzt."

Nun ist im Isopropylbromid die Verteilung der entgegengesetzten chemischen Kräfte (Br einerseits und C- und H-Atome andererseits) eine symmetrische im Vergleich zum normalen Propylbromid. Darum hat es eine bedeutend größere Bildungswärme als letzteres[1]) und wird bei der Addition von Brom an Propylen so gut wie vollständig gebildet.

„Es ist nun eine allgemeine Erscheinung, daß Elemente oder Körper, die Affinität zueinander zeigen, mit dem Steigen der Temperatur bis zu einem gewissen Grade eine Zunahme der Reaktionsfähigkeit aufweisen, während diese bei weiterem Erhitzen wieder abnimmt, bis zuletzt ein Zustand erreicht wird, wo überhaupt keine Vereinigung mehr eintritt, d. i. der Punkt, wo der bei der Reaktion gebildete Körper völlig dissoziiert ist. Ein Beispiel hierfür liefert das Verhalten von Propylen gegen BrH. Bei verhältnismäßig niedriger Temperatur vereinigen sich diese beiden Körper miteinander, und diese Reaktionsfähigkeit nimmt bei Temperaturerhöhung zu, bis schließlich die Temperatur erreicht ist, bei der das gebildete Isopropylbromid zu dissoziieren beginnt. Von diesem Punkte an muß die Additionsfähigkeit des HBr geringer werden, und bei weiterer Temperaturerhöhung kommt

[1]) Siehe Michael, Journ. f. prakt. Chem. 68, 499 (1903); 79, 418 (1909); Ber. 39, 2140 (1906).

man schließlich zu einem Zustand, wo die beiden Körper HBr und Propylen sich überhaupt nicht mehr vereinigen. Ebenso wie beim Iso-, liegt auch beim normalen Propylbromid bei höherer Temperatur ein Streben vor, in HBr und Propylen zu zerfallen. In Anbetracht der Tatsache nun, daß die Anordnung der Atome im Isopropylbromid ein Maximum der Entropie darstellt, muß in dem isomeren, normalen Propylbromid ein Streben vorhanden sein, sich in das erstere umzulagern. Daß diese Umlagerung sich unter gewöhnlichen Verhältnissen nicht vollzieht, liegt daran, daß im normalen Propylbromid die zwischen H und Br einerseits und den übrigen Atomen des Moleküls andererseits wirkenden Affinitätskräfte stärker sind als die die Umlagerung erstrebende freie chemische Energie. Beim Erhitzen nimmt jedoch das normale Propylbromid Energie auf, und von einer gewissen Temperatur an findet zugleich eine Lockerung des H und Br von dem Rest des Moleküls statt. Wenn nun genügend Energie aufgenommen ist, um den chemischen Widerstand zu überwinden, dann hat das normale Propylbromid die Fähigkeit, sich in Isopropylbromid umzulagern. Beim Isopropylbromid, das ja weniger freie chemische Energie besitzt als das normale, geht die Isomerisation viel schwieriger vor sich, d. h. es muß, um die dazu nötige Energie aufzunehmen, eine höhere Temperatur angewendet werden. Nun hat aber das Isopropylbromid eine größere spezifische Wärme als das normale Propylbromid und ist aus diesem Grunde leichter fähig, Energie aufzunehmen, wodurch sich notwendigerweise die relativen Energieverhältnisse der Isomeren bei hoher Temperatur ändern müssen. Während bei gewöhnlicher Temperatur der Unterschied in den Energieverhältnissen ein großer ist, wird also bei höherer Temperatur die Differenz geringer sein. Die gleichen Verhältnisse wie beim Propyl- und Isopropylbromid liegen beim Iso- und tertiären Butylbromid vor, und in Übereinstimmung damit kann sich das Isobutylbromid beim Erhitzen nicht zu 100 Proz. isomerisieren, sondern es muß ein Gemisch (74 Proz. tertiären zu 26 Proz. Isobutylbromid) liefern. Dieses beständige Gemisch stellt anscheinend das Maximum der Entropie bei höherer Temperatur dar.“

Die Umlagerung von Isobutylbromid zu tertiärem Butylbromid ist, wie oben mitgeteilt, umkehrbar. Es wird nun in der Lehre vom chemischen Gleichgewicht angenommen, daß in der Nähe des

Gleichgewichtszustandes die in jedem Augenblick sich bildenden Mengen sich verhalten wie die Geschwindigkeitskonstanten der beiden entgegengesetzten Reaktionen. Das Gleichgewicht tritt ein, wenn die Geschwindigkeit der beiden in umgekehrter Richtung verlaufenden Reaktionen die gleiche ist. Man denkt sich dies Gleichgewicht als ein dynamisches, so, daß die Umsetzung stets nach beiden Richtungen hin erfolgt, daß ihre Resultante aber gleich Null ist. Die Richtigkeit dieser Anschauung ließ sich in dem vorliegenden Falle experimentell prüfen. Als Michael und Leupold aber die Geschwindigkeiten beider Umlagerungen bestimmten, ergaben sich Resultate, die in direktem Widerspruch mit dem Grundgesetze standen (vgl. l. c., S. 284—285), und Michael führt daraufhin folgendes aus[1]): „In den Versuchen bei den Butylbromiden ist zum ersten Male die Frage des Verlaufes einer umkehrbaren organischen Umlagerung mit Rücksicht auf die Ursache des sich einstellenden Gleichgewichtszustandes experimentell untersucht worden, wobei die allgemeine Annahme, einen derartigen Prozeß als einen dynamischen vorzustellen, sich in diesem Falle als unhaltbar erwiesen hat. Nicht die Geschwindigkeitskonstanten bedingen das Gleichgewicht, sondern dasselbe ist bestimmt durch die bloße Anwesenheit der beiden Bromide in dem Verhältnis von 74 Proz. tertiärem und 26 Proz. Isobutylbromid. Dieses Gemisch entspricht wahrscheinlich dem Maximum der Entropie unter den Versuchsbedingungen, und wenn es vorhanden bzw. gebildet ist, dann hört jede weitere chemische Änderung auf; das Gleichgewicht ist scheinbar ein statisches. Es ist allerdings denkbar, sich ein derartiges Gleichgewicht als statisch lediglich in bezug auf chemische Reaktionsfähigkeit vorzustellen, wobei es möglich ist, daß es dynamisch in bezug auf die Energieverhältnisse ist, indem man annehmen kann, daß ein ständiger Austausch von Energie zwischen den beiden isomeren Butylbromiden stattfindet."

In betreff Michaels Ansichten über das Chinon sei auf seine Abhandlung: „Das Chinon vom Standpunkt des Entropiegesetzes und der Partialvalenzhypothese" [2]) verwiesen. Wegen seiner Ansichten über Desmotropie und Merotropie auf Grund der Entropieverhältnisse möge in Lieb. Ann. **363**, 20, 36, 64, 94 (1908) nachgelesen werden[3]).

---

[1]) Ann. **379**, 286 (1911). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. **79**, 418 (1909). — [3]) Siehe auch Michael und Hibbert, Ber. **41**, 1080 (1908); Liebigs Ann. **364**, 64, 129 (1909).

Michael vermeidet es durchweg, chemische Vorgänge unter Zuhilfenahme mechanischer Vorstellungen zu erklären. Wie er sich dabei mit der Stereochemie auseinandersetzt, das möge in seiner Abhandlung „Die van 't Hoff-Wislicenussche Konfigurationslehre" nachgelesen werden[1]).

Ohne Zweifel faßt die Michaelsche Theorie die Probleme der organischen Chemie von weitgehenden Gesichtspunkten aus auf. Man ist durch sie imstande, den Verlauf organisch-chemischer Umsetzungen viel mehr als früher ins Detail zu verfolgen. Sicherlich werden die weiteren Studien Michaels und seiner Schüler die Ausarbeitung der Theorie nach der quantitativen Seite hin noch wesentlich vervollkommnen und auch ihre Handhabung in manchen Punkten vereinfachen. Man kann von der Weiterentwickelung dieser Ansichten noch wesentliche Fortschritte erwarten[2]).

XX.

Neuere elektrochemische Theorien[3]).

Das Studium der elektrolytischen Reduktion organischer Körper hat zu einer Aufklärung des Mechanismus dieser Reduktion geführt. Besonders erfolgreich war man hier bei den Nitrokörpern. Auf den grundlegenden Untersuchungen von K. Elbs[4]), Häussermann[5]) und Gattermann[6]) fußend, hatte W. Loeb[7]) einen Mechanismus der Reduktion in alkalischer Lösung abgeleitet, der zunächst ein Orthohydrat, z. B. beim Nitrobenzol $C_6H_5 . N(OH)_4$ annahm. Infolge der alkalischen Reduktion sollten dann der Reihe nach intermediär die Radikale: $RN(OH)_3-$, $RN(OH)_2=$, $RN(OH)\equiv$ und $RN\equiv$ entstehen, von denen dann je zwei zu Azoxy-, Azo- und anderen Körpern zusammentreten. Doch zeigte 1898

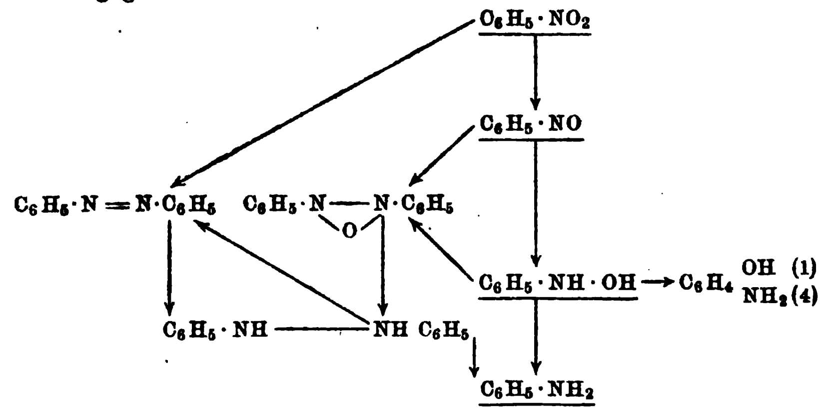
---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **75**, 105 (1907); siehe auch Amer. Chem. Journ. **39**, 1 (1908); Ber. **41**, 2907 (1908); **42**, 310, 317, 3157 (1909). — [2]) Liebigs Ann. **385**, 227 (1911); **390**, 30 ff. (1912); **393**, 81 (1912); **406**, 137 (1914). Michaels auf das Entropieprinzip gegründete Auffassung der Stereochemie siehe Liebigs Ann. **390**, 34 ff. (1912). — [3]) Zum Teil bearbeitet nach Wilhelm Ostwald, „Die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre", 1896. Svante Arrhenius, „Theorien der Chemie", Leipzig 1906. — [4]) Journ. f. prakt. Chem. **43**, 39 (1891). — [5]) Chem.-Ztg. 1893, S. 129, 209. — [6]) Ber. **26**, 1844 (1893); **27**, 1927 (1894). — [7]) Zeitschr. f. Elektrochem. **2**, 523 (1896); **3**, 39 (1897).

F. Haber[1]), daß sowohl in saurer als auch in alkalischer Lösung als primäre Reduktionsprodukte des Nitrobenzols:

$$C_6H_5NO \text{ und } C_6H_5.NHOH$$

auftreten, die sich in alkalischer Lösung zu Azoxykörpern vereinigen. In stark saurer Lösung wird $C_6H_5.NHOH$ zu p-Amidophenol umgelagert, in schwach saurer Lösung wird es zu Anilin reduziert. Aus diesen Arbeiten ist das sogenannte Habersche Reduktionsschema für Nitroverbindungen hervorgegangen, durch das man imstande ist, den Verlauf der Reduktion eines Nitrokörpers zu beurteilen. Dieses Schema ist im folgenden wiedergegeben:



In diesem Schema bedeuten die senkrechten Pfeile elektrochemische Reduktionsvorgänge, die anderen rein chemische Umsetzungen bzw. Umlagerungen[2]). —

Durch Untersuchungen von Fr. Fichter[3]) sind die Ansichten über das Wesen der elektrochemischen Kohlenwasserstoffsynthese von H. Kolbe in ein neues Licht gerückt worden. Während Kolbe die Bildung von Kohlenwasserstoff (und Ester, der dabei mit entsteht) durch Elektrolyse von Natriumacetat

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochem. 4, 506 (1898). — [2]) Näheres siehe K. Elbs, „Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate", 2. Aufl., Halle, Knapp, 1911; K. Brand, „Die elektrochemische Reduktion organischer Nitrokörper", Stuttgart, Enke, 1908; Loeb, Elektrochemie organischer Verbindungen; A. Moser, „Die elektrolytischen Prozesse der organischen Chemie", Halle, Knapp, 1910. — [3]) Helvetica Chimica Acta 1, 146 (1918).

— nach seinen Untersuchungen über die Elektrolyse der Trichlormethansulfosäure — als einen Oxydationsvorgang auffaßte, und Bourgoin die Erklärung der Reaktion in diesem Sinne ausbaute, leiteten A. Crum Brown und J. Walker auf Grund der elektrolytischen Dissoziationstheorie die Ansicht ab, die bisher die herrschende war: Nach dem primären Transport der Ionen des Säuresalzes (CH_3–COO′) zur Anode soll danach durch folgende Entladung der Kohlenwasserstoff sich bilden:

$$\begin{matrix} CH_3{-}COO' \\ CH_3{-}COO' \end{matrix} + 2\oplus = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_3 \end{matrix} + 2\,CO_2,$$

und der Ester folgendermaßen entstehen:

$$\begin{matrix} CH_3{-}COO' \\ CH_3{-}COO' \end{matrix} + 2\oplus = CH_3{-}COOCH_3 + CO_2.$$

Nun war schon früher nachgewiesen worden, daß die Superoxyde der Säuren in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure zerfallen. Durch das Studium dieser Reaktion kommen F. Fichter und Krummenacher zu einer „Oxydations“-Theorie der Kolbeschen Kohlenwasserstoffsynthese und der begleitenden Reaktionen, die sie in folgenden Sätzen zusammenfassen:

I. Durch elektrochemische Oxydation an Platinanoden entstehen bei hoher Stromdichte aus Lösungen gesättigter Fettsäuren und ihrer Salze über die Anhydride Peroxyde:

$$\begin{matrix} CH_3{-}COO \\ CH_3{-}COO \end{matrix} \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}CO \\ CH_3{-}CO \end{matrix}{>}O \longrightarrow \begin{matrix} CH_3{-}CO \\ CH_3{-}CO \end{matrix}{>}O{=}O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_3{-}COO \\ | \\ CH_3{-}COO \end{matrix}$$

Dabei wird auf 1 Äquivalent Fettsäure 1 Farad verbraucht.

II. Da nur solche Säuren zu Peroxyden oxydiert werden können, die Anhydride zu bilden vermögen, so erklärt es sich, daß Benzoesäure nicht der Kolbeschen Synthese unterliegt.

III. Die Peroxyde der Säuren zerfallen dann in Kohlenwasserstoff und Kohlensäure:

$$(R{-}COO)_2 = R{-}R + 2\,CO_2.$$

Daneben findet Esterbildung im Sinne folgender Gleichung statt:

$$(R{-}COO)_2 = RCOOR + CO_2.$$

Auch die teilweise völlige Verbrennung der Säure, die Jahn näher studierte, erklärt sich dadurch, daß an der Oberfläche der arbeitenden Elektrode höhere Temperatur herrscht, die die völlige Oxydation ermöglicht.

Findet die Elektrolyse in alkalischer Lösung statt, so wird ungesättigter Kohlenwasserstoff und, wie Hofer und Moest fanden, Alkohol an der Anode gebildet. Diese Vorgänge finden so statt, daß durch das Alkali die Peroxyde zu Persäuren sofort gespalten werden, die nun in zweierlei Weise zersetzt werden können:

$$R{-}CO_3H = R{-}OH + CO_2$$
$$C_nH_{2n+1}{-}CO_3H = C_nH_{2n} + H_2O + CO_2.$$

Bei der Bildung der Persäure werden auf 1 Äquivalent Fettsäure 2 Farad verbraucht.

Es war vorauszusehen, daß die neuere außerordentliche Entwickelung der Elektrochemie und der Verwandtschaftslehre ihre Lichter auch auf die Beziehungen der Atome untereinander werfen würde. Sehen wir an der Hand der geschichtlichen Entwickelung, ob durch die neue Beleuchtung die Einseitigkeit, die der Werdegang der Kekuléschen Theorie mit sich brachte, ausgeglichen wird.

Als ein Mangel der Berzeliusschen Theorie war es immer empfunden worden, daß sie auf keine zahlenmäßigen Beziehungen zwischen Elektrizitätswirkung und chemischen Erscheinungen gegründet war. Aber das erste grundlegende Gesetz hierüber wurde erst 1833 von Michael Faraday entdeckt. Es war das „Gesetz von der festen elektrolytischen Aktion". „Bei der Zerlegung eines Stoffes durch den elektrischen Strom ist die zerlegte Menge des Stoffes proportional der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, und die gleichzeitig ausgeschiedenen Mengen der verschiedenen Stoffe stehen im Verhältnis der chemischen Äquivalentverhältnisse." Dieses Gesetz leitete die quantitative Periode der Elektrochemie ein.

Freilich auf die Theorie von Berzelius übte das Gesetz keinen Einfluß aus, ja, es stand mit deren Voraussetzungen in scheinbarem Widerspruch, und der große schwedische Chemiker zweifelte deshalb an Faradays Resultaten. Berzelius hatte vorausgesetzt, daß die verschiedenen Atome eine verschieden große elektrische Ladung besitzen: Je größer die Ladung zweier entgegengesetzt elektrischen Atome ist, desto stärker ziehen sie sich

an, desto stärker ist ihre chemische Verwandtschaft. — Nun hatten Faradays Untersuchungen mit einem Mal ergeben, daß alle Atome eine gleich große positive oder negative Ladung besitzen. Wie sollte da ein Unterschied in der chemischen Verwandtschaft bestehen?

Faraday hatte ganz sachgemäß zwischen der Stromstärke (Elektrizitätsmenge × Zeit) und der Stromintensität (elektromotorische Kraft) unterschieden. Aber Berzelius verwechselte beide Begriffe und faßte es so auf, als ob bei gleichen Elektrizitätsmengen auch die anziehenden Kräfte gleich sein müßten. Dadurch kam eine Aufnahme des Faradayschen Gesetzes in die führende Theorie nicht zustande. Erst 1881 gelang es H. v. Helmholtz, das Faradaysche Gesetz mit der inzwischen zur Herrschaft gelangten Valenztheorie zu verknüpfen.

Von Faraday stammt auch der Grundstock der noch heute üblichen elektrochemischen Nomenklatur: Elektrode, Elektrolyt, Kationen, Anionen. Ionen nannte er die Stoffe, welche zu den Elektroden gehen. Das Studium dieser Ionen vermittelte in der Folge die wesentlichsten Fortschritte der elektrochemischen Ansichten, freilich erst im Laufe vieler Jahrzehnte. Daß das nicht rascher ging, lag zum Teil an Faraday selbst. In seinen Arbeiten lagen gleichzeitig Hemmung und Fortschritt. Er hatte beobachtet, daß sehr schwache Ströme durch Elektrolyte gehen können, ohne eine sichtbare chemische Zersetzung hervorzurufen. Darum nahm er an, daß neben einer mit chemischer Zersetzung verbundenen Leitung auch eine ohne Zersetzung erfolgende — gleichsam metallische — stattfinde. Erst spätere Forschungen von Buff u. a. widerlegten diese Ansicht und wiesen nach, daß die elektrolytische Leitung des Stromes stets mit chemischer Zersetzung verbunden ist. Man berechnete, daß mit jedem Grammäquivalent eines Stoffes eine Elektrizitätsmenge von 96540 Coulombs wandert. Da nun das Äquivalentgewicht eines Stoffes gleich dem Atomgewicht dividiert durch die Valenz ist, so konnte Helmholtz 1881 den Kontakt mit der damals herrschenden Valenztheorie herstellen. In seiner berühmten Faraday-Lekture sprach er das Gesetz der festen elektrolytischen Aktion folgendermaßen aus: „Dieselbe Strommenge macht in verschiedenen Elektrolyten in gleichen Zeiten gleich viele Valenzen frei und führt sie in andere Kombinationen über.“

Da nun Anzeichen dafür vorlagen, daß nicht nur Säuren, Basen und Salze, sondern alle Stoffe Elektrolyte sind, so führte Helmholtz weiterhin folgendes aus: „Wenn wir aus den Tatsachen schließen, daß jede Affinitätseinheit mit einem Äquivalent Elektrizität, entweder positiver oder negativer, geladen ist, so können elektrisch neutrale Verbindungen nur auf die Weise entstehen, daß jede positiv geladene Einheit sich unter dem Einfluß einer mächtigen elektrischen Anziehung, mit einer anderen Einheit, die negativ geladen ist, vereinigt. Sie sehen, daß so Verbindungen hervorgebracht werden müssen, in denen jede Affinitätseinheit jedes Atoms mit einer und nur einer Einheit eines anderen Atoms verbunden ist. Das ist, wie Sie sofort erkennen, die moderne chemische Theorie der Valenz, die alle gesättigten Verbindungen umfaßt.“ ... „Ungesättigte Verbindungen mit einer geraden Anzahl unverbundener Affinitätseinheiten bieten keinen Einwand gegen eine solche Hypothese; sie können mit gleichen Äquivalenten entgegengesetzter Elektrizität geladen sein.“ ...

Hatte Faraday durch seine irrige Ansicht, daß außer elektrolytischer auch metallische Leitung in Elektrolyten möglich sei, den Fortschritt gehemmt, so gab er durch seine Bemerkung in seinen späteren Arbeiten Anstoß zu überaus wichtigen Erkenntnissen auf dem Gebiete der Affinitätslehre. Er wies nämlich 1840 darauf hin, daß der elektrische Strom Arbeit leisten kann. Wenn durch bloße Berührung Elektrizität entstehen könne, so wäre das gleichbedeutend mit einer Schaffung von Arbeit aus nichts. Dieser Gedanke ist bald nach der Entdeckung des Satzes von der Erhaltung der Kraft aufgegriffen worden, und W. Thomson und Helmholtz wandten die Gesetze der mechanischen Wärmetheorie auf galvanische Ketten an.

Wenn eine Verbindung durch den elektrischen Strom zerlegt wird, so muß dieser Arbeit zur Überwindung aller Kräfte leisten, die die Bestandteile des Moleküls zusammenhalten. Diese Arbeit ist das Produkt aus der zur Zerlegung notwendigen Elektrizitätsmenge und der elektromotorischen Kraft. Da nun bei der elektrolytischen Zersetzung irgend eines Grammäquivalents stets dieselbe Elektrizitätsmenge erforderlich ist (96 540 Coulombs), so ist die Arbeit, die zur Zerlegung verbraucht wird, der elektromotorischen Kraft proportional. Dieselbe Arbeit, die zur Zersetzung einer chemischen Verbindung nötig ist, ist auch für ihren Aufbau

erforderlich. Somit kann die elektromotorische Kraft als Maß der Affinität betrachtet werden. Es kann hier nicht ausgeführt werden, wie sich bei den diesbezüglichen Arbeiten ergab, daß die Affinität der Bildungswärme nicht proportional zu sein braucht, sondern wie nur der Betrag in Betracht kommt, den Helmholtz „freie Energie" nannte. Jedenfalls konnte man in reversiblen Prozessen durch Bestimmung der elektromotorischen Kräfte Affinitäten messen, und Berechnungen von Helmholtz, Richarz und Ebert ergaben, daß die elektrischen Kräfte, welche die Atome im Molekül zusammenhalten, von solcher Größe sind, daß sie die hauptsächlichsten sein müssen, wenn sie nicht die einzigen sind.

Die für die Entwickelung der anorganischen und analytischen Chemie so wichtige sogenannte Ionentheorie hat eine höchst anschauliche Interpretation obiger Erscheinungen ermöglicht. Energetische Betrachtungen haben zu der Annahme geführt, daß in Lösungen, die den elektrischen Strom leiten, die Moleküle bereits in äquivalente Mengen positiver und negativer Ionen gespalten sind, so daß der elektrische Strom die hierzu erforderliche Arbeit nicht mehr zu leisten braucht. Die Ionen sind im Sinne dieser Theorie Atome oder Atomkomplexe, die mit einer oder mehreren Einheiten der Elektrizitätsmenge (96 540 Coulombs) behaftet sind. Sie sind in ihren Eigenschaften völlig verschieden von den Elementen, und Walter Nernst sieht die Ionen als gesättigte chemische Verbindungen an [1]. Dabei ist der eine Bestandteil das Atom bzw. der Atomkomplex, der andere die als Einheit gedachte Elektrizitätsmenge von 96 540 Coulombs, das sogenannte Elektron. Die verschiedenen Ionen unterscheiden sich nun dadurch, daß sie die Elektronen verschieden fest gebunden haben, daß die elektrische Ladung verschieden fest an ihnen haftet. Durch eine geniale Verknüpfung der osmotischen Gesetze mit der Ionentheorie gelang es W. Nernst, in der sogenannten Zersetzungsspannung ein gewisses Maß für die Energie zu finden, mit der die Elektrizität in den Ionen an den Atomen und Atomgruppen haftet. Für die Entladung eines Ions ist stets eine bestimmte elektromotorische Kraft nötig, deren Wert für die gleichen Ionen gleich groß, für die verschiedenen aber verschieden groß ist. So gelang es, zahlenmäßige Beziehungen

---

[1]) Theoretische Chemie, 5. Aufl. 1906, S. 391 f.

für die Kraft, mit der die Einheit der Elektrizitätsmenge an den Atomen und Atomgruppen haftet, zu erhalten.

Aus diesen Arbeiten entwickelten erst R. Abegg und G. Bodländer gemeinsam und dann Abegg[1]) allein eine Theorie, die bisher zwar vorzugsweise der Systematik anorganischer Verbindungen diente, doch auch auf die organischen Verbindungen angewendet wurde. An Stelle der Verwandtschaft der Atome zueinander betrachten beide Forscher die Verwandtschaft der Atome zur Einheit der elektrischen Ladung, zum Elektron. Sie nennen diese Größe, die meßbar ist, Elektroaffinität.

Wir denken uns die Affinität den Atomen innewohnend. Trotz beliebiger Stärke können durch die Affinität eines Atoms nie beliebig viele, sondern stets nur eine beschränkte, relativ kleine Anzahl anderer Atome gebunden werden. Aus dieser Erfahrungstatsache entstand der Begriff der Valenz. Will man Atom- und Molekularverbindungen von einem einheitlichen Gesichtspunkte aus erklären, so darf man keine konstante Valenz annehmen, sondern eine Maximalvalenz, die in den Verbindungen des Elementes nicht immer erreicht zu sein braucht. Die Atome haben vielmehr die Fähigkeit, ihre Valenzen je nach den äußeren Bedingungen (Druck und Temperatur) und vor allem je nach der Natur der ihnen gegenübertretenden Elemente in wechselnder Anzahl zur Wirkung zu bringen. Dieser Valenzwechsel vollzieht sich gesetzmäßig. Die Valenz eines Elementes variiert z. B. desto stärker, je verschiedener die ihm entgegentretenden Elemente sind. Ein Maß für die Verschiedenheit der Elemente ist nun eben die Elektroaffinität. Sie läßt sich nach dem periodischen System der Elemente leicht übersehen und gliedern. Ihre extremsten Unterschiede erreicht die Elektroaffinität in den Endgliedern der Horizontalreihen des periodischen Systems. Die Valenz für Ionenladung nennt Abegg Elektrovalenz, und auf die Wirkung entgegengesetzter Elektrovalenzen sucht er alle Affinitätsäußerungen zurückzuführen[2]). Dazu nimmt Abegg weiter an, daß jedes Element sowohl eine positive wie eine negative Maximal-

---

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Chem. **20**, 453 (1899); **39**, 330 (1904). Siehe auch R. Abegg, „Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen". Christiania Videnskabs-Selskabets Skrifter 1902, Nr. 12. — [2]) Die Affinität des negativen Elektrons zur Materie ist dabei erfahrungsgemäß geringer als die des positiven Elektrons.

valenz besitzt, die sich beide bei allen Elementen zur Zahl 8 summieren. Die Elektrovalenz der Elemente ist also polar. Je nachdem die positiven oder negativen Maximalvalenzen vorherrschen, spricht man von Normal- und Kontravalenzen. Normalvalenzen heißen die an Zahl geringeren, an Wirkungswert aber stärkeren positiven oder negativen Valenzen, Kontravalenzen die anderen. Die positive Maximalvalenz entspricht dabei der Gruppennummer des periodischen Systems, und somit ist die Verteilung der Elektrovalenzen folgende:

I	II	III	IV	V	VI	VII	Gruppe des periodischen Systems
+1	+2	+3	+4	−3	−2	−1	Normalvalenzen
−7	−6	−5	−4	+5	+6	+7	Kontravalenzen

In dieser schon mehr quantitativen Form ist also der alte Berzeliussche Gedanke von der Polarität der Elemente in modernem Gewande wieder aufgelebt[1]).

In den Anfangs- und Endgruppen des periodischen Systems sind die Pole stark einseitig ausgeprägt, denn die Normalvalenzen haben nur die Zahl 1. Nach der Mitte des Systems zu nähern sich die Zahlen der Normal- und Kontravalenzen mehr und mehr in ihrer Zahl und Stärke. Dadurch können die Atome sich vielseitiger verbinden, und gerade der Kohlenstoff gehört der Gruppe an, in der Normal- und Kontravalenzen in gleicher Zahl vorhanden sind. Aus diesem Grunde ist er nach Abegg auch in so hohem Maße befähigt, sich mit sich selbst zu verbinden und sowohl positive (H, Zn und andere) als auch negative Elemente (Cl, O usw.) an sich zu fesseln. So kommt es, daß die Methylgruppe im $Zn(CH_3)_2$ negativ, im $Cl.CH_3$ positiv fungiert.

Woher kommt es aber, daß von den acht Valenzen, die Abegg dem Kohlenstoff zuschreibt, sich in den weitaus meisten Fällen nur vier betätigen? Abegg nimmt, um dies zu erklären, an, daß die Betätigung der einen Valenzart die der anderen verhindert. Wird also eine positive Elektrovalenz gesättigt, so wird damit eine negative so gut wie völlig ausgeschaltet.

[1]) Siehe auch D. Mendelejew, „Grundlagen der Chemie", 5. Aufl. 1889, 10. Kap., S. 304, wo Mendelejew bereits ganz ähnliche Ableitungen in bezug auf die Valenzen der Atome macht (freundl. Privatmitteilung von Herrn Dr. Decker).

Beruht nun die gegenseitige Bindung zweier Kohlenstoffatome auch auf polarem Gegensatz? Im $H_3C.CH_3$ müßten dann die zwei Kohlenstoffatome entgegengesetzt polare Funktionen haben. Da wir oben sahen, daß CH_3 sowohl positiv wie negativ fungieren kann, ist dies Prinzip bei der Bildung von Äthan aus zwei Methylgruppen nicht ausgeschlossen.

Im C_2H_5Cl betätigt das chlorierte Kohlenstoffatom dem Chlor gegenüber eine positive Valenz. Es dürfte dadurch zur Entwickelung einer negativen Valenz mehr geneigt sein als das andere Kohlenstoffatom, das ihm gegenüber eine positive Valenz entwickelt. Bei weiterer Chlorierung von C_2H_5Cl tritt erfahrungsgemäß Cl zu dem Kohlenstoffatom, das schon Cl trägt. Dadurch wird das schon substituierte Kohlenstoffatom veranlaßt, dem Chlor gegenüber weitere positive Valenzen zu betätigen und, damit noch begieriger, zur Bindung an das Nachbaratom negative Valenz zu verwenden. Vielleicht entspringt sogar die Neigung des Chlors, zu Chlor an Kohlenstoff zu treten, einer *Tendenz der Atome, sich gegenseitig mit entgegengesetzt polaren Valenzen zu binden.* Möglicherweise ist diese Tendenz die Ursache für Umlagerungen und Anlagerungen folgender Art:

$$CH_3.CH_2.CH_2Br \longrightarrow CH_3CHBrCH_3$$
$$CH_3.CH{=}CH_2 + HJ \longrightarrow CH_3CHJCH_3.$$

Auch die leichte Abspaltung von CO_2 aus zweibasischen Säuren der Formel $=C<\begin{smallmatrix}COOH\\COOH\end{smallmatrix}$ oder NO_2CH_2COOH hat in dieser Tendenz ihren Grund. „Ferner spricht vielleicht in diesem Sinne, wenn in den aromatischen Verbindungen mit einem negativen Substituenten eine zweite negative Substitution häufig nicht in die benachbarte o-Stellung, sondern in die um ein Kohlenstoffatom entferntere Metastellung eintritt, wobei dann das zwischenliegende nichtsubstituierte Kohlenstoffatom gegen die beiden substituierten Nachbarn gleichzeitig in die nunmehr doppelt bevorzugte Stelle des polaren Gegensatzes gebracht wird."

Obwohl die CH_3-Gruppe, wie ausgeführt, sowohl eine positive wie eine negative Valenz betätigen kann, verbindet sie sich erfahrungsgemäß am liebsten mit einer positiven Kohlenstoffvalenz. „Die CH_2-Gruppe, in der nur zwei negative Valenzen wirken, wird jedenfalls zu negativer Valenzbetätigung bereitwilliger sein als

die CH_3-Gruppe, und allgemein, je weniger ein Kohlenstoffatom mit Wasserstoff gesättigt, also negativ fungierend beansprucht wird, um so leichter kann es anderweitig noch negative Valenz ausüben.. In dem negativen Charakter ungesättigter Radikale ... können wir eine gewisse Bestätigung hierfür erblicken."

Über die Wirkung organischer Substitution auf die Ammoniumsalze äußert sich Abegg folgendermaßen: „Die valenztheoretische Auffassung zunächst eines einfachen Ammoniumsalzes wie NH_4Cl kann ... nicht mit Stickstoffvalenzen nur einer Art geschehen." ... „Von den dem Stickstoff gegenüber zweifellos positiven Wasserstoffatomen können nur drei durch die drei in maximo vorhandenen negativen N-Valenzen gebunden sein, das vierte Wasserstoffatom muß dagegen durch eine positive N- und seine eigene negative Kontravalenz gehalten werden. Die Lockerheit dieser Kontravalenzbindung, die in der Ammoniakabspaltung der Ammoniumsalze deutlich zutage tritt, rührt nun wohl weniger von einer geringen Affinität der positiven Stickstoffvalenzen her, ... vielmehr ist es die Schwäche der negativen H-Kontravalenzen, die diese Bindung instabil macht. Substituiert man nun Alkyle für die Wasserstoffatome, so werden die N-Valenzen jetzt gegen C-Atome wirken und deren negative Valenzen sind zweifellos viel stärker als die des Wasserstoffs, wie die Existenz vieler Metalloxyde beweisen kann, deren entsprechende Wasserstoffverbindungen fehlen. Dies gilt mindestens für das vierte der substituierenden Alkyle, während die drei ersten auch durch negative N- und positive C-Valenz gebunden sein könnten. Gerade bei der vierten Substitution tritt ja aber auch die auffällige Zunahme der Bindungsfestigkeit ein; denn es ist kaum zweifelhaft, daß die Schwäche der niedriger substituierten N-Basen eine Folge ihrer Anhydrisierung, also Lösung der $N^{\cdot}$—H'-Bindung ist. Nimmt man diese Deutung an, so muß man auch schließen, daß die ersten drei Alkyle durch die drei negativen Stickstoffvalenzen gebunden sind, da sonst das H-Atom der vierten Stelle immer Gelegenheit finden könnte, sich durch eine der freien negativen N-Valenzen haltbar zu binden, während es tatsächlich immer sehr labil gebunden erscheint" (S. 372 bis 373).

„Es ist kein Zweifel, daß die Einführung von Elementen oder Radikalen ausgesprochener Polarität (Metalle, Sauerstoff, Halogene usw.) in organische Verbindungen deren Reaktionsfähig-

keit außerordentlich erhöht. Wir könnten dies also dahin interpretieren, daß Atome oder Atomgruppen, die z. B. mit H oder C sehr indifferente Verbindungen liefern, weil keiner der beiden Partner polar wesentlich verschieden von dem anderen ist, chemisch aktiv werden, wenn sie durch einen stark polaren Substituenten in einen polaren Gegensatz gedrängt werden. Um ein einfaches Beispiel zu geben: $CH_3.H$ wirkt deshalb nicht auf HCl ein, weil zwischen H und CH_3 kein genügender Polaritätsunterschied besteht, dagegen reagiert $CH_3.OH$ mit HCl, weil nunmehr dem Radikal CH_3 durch das negative OH eine deutlich positive Rolle aufgezwungen worden ist; die doppelte Umsetzung ergibt CH_3Cl und H_2O. Anders reagiert CH_3, wenn es an Metall gebunden ist [z. B. als $Zn(CH_3)_2$]; dann wird es in die negative Rolle gedrängt, und es bildet sich neben Metallchlorid $CH_3.H$. Das Resultat der Reaktion kann also verschieden sein, wichtig ist in diesem Zusammenhange nur das Handinhandgehen der Reaktionsfähigkeit mit den Polaritätsunterschieden in der Molekel."

Später hat Abegg aus vielen Beispielen, die die organische Chemie zu liefern vermag, diejenigen herausgegriffen, welche von der Grignardschen Reaktion umfaßt werden[1]). Bei diesen wichtigen Synthesen wirken organische Magnesiumhalogenverbindungen auf Aldehyde, Ketone, Ester und andere Verbindungen ein. Wie wir gesehen haben, können z. B. Alkyle sowohl positive (in den Halogenalkylen) als auch negative (in den Metallalkylen) Funktionen in den Molekülen versehen. Bei den Magnesiumhalogenalkylen ist das Alkyl aus seiner ursprünglich (in Halogenalkyl) positiven Rolle in die negative gedrängt worden, zu der es in dieser Verbindung wenig Neigung hat. Es strebt deshalb, aus dieser in eine passendere überzugehen, ebenso wie der Magnesiumhalogenkomplex bestrebt ist, einen geeigneteren Verbindungsgenossen als Alkyl zu finden. Dies sind bei den Magnesiumhalogenverbindungen die treibenden, gewissermaßen latenten Kräfte. Sie können z. B. bei der Einwirkung auf Ketone ausgelöst werden. Indem hier das doppelt gebundene Ketonsauerstoffatom sich aufrichtet, hat der Magnesiumhalogenrest Gelegenheit, die stärkere negative Valenz des Sauerstoffs zu ergreifen, während gleichzeitig das negative Alkyl der Magnesium-

[1]) Ber. 38, 4112 (1906).

verbindung in dem Ketonrest durch die freigewordene Kohlenstoffvalenz festgelegt wird. Daß diese Valenz positiv fungiert hatte, erhellt durch ihre vorherige Bindung an den negativen Sauerstoff. So entspricht hier die Neuordnung der Valenzen einem stabileren Zustande.

Die Reaktion der organischen Magnesiumhalogenverbindungen auf Säureester gibt einen interessanten Aufschluß über die polare Konstitution der Komponenten dieser Ester. Je nach den einwirkenden Reagenzien können diese Körper nach folgenden zwei Typen reagieren:

$$(R.COO)^{-}\,Alkyl^{+} \quad \text{oder} \quad (RCO)^{+}\,(O\text{-}Alkyl)^{-}.$$

Bei der Grignardschen Reaktion spalten sie sich nach dem zweiten Typus. $(-O\text{-}Alkyl)^{-}$ geht an –Mg-Halogen. Ein zweites Molekül Magnesiumhalogenverbindung reagiert nun mit der C=O-Gruppe, während gleichzeitig das Alkyl des ersten Moleküls zur Bildung von $(Alkyl_3\text{-}C.O)^{-}.(Mg\text{-}Halogen)^{+}$ verwendet wird.

„Auch die Einlagerung von CO_2, COS und SO_2 in dem organischen Teile der Grignardschen Verbindungen trägt offenbar dem Bedürfnis des organischen Restes Rechnung, der ihm durch das Magnesium aufgezwungenen negativen Funktion besser gerecht werden zu können."

Endlich sei noch eine Interpretierung der Stabilität bzw. Umwandlung stereomerer Oxime mitgeteilt, die Abegg bereits früher gab[1]).

Die Oxime können oft sowohl Salze mit Säuren als auch mit Basen geben. Werden diese Salze gelöst, so funktioniert das Ion des Oxims in einem Falle als Kation (saure Lösung), im anderen Falle als Anion (alkalische Lösung). Es nimmt also in einem Falle eine positive, im anderen eine negative Ladung auf. Diese Ladung denkt man sich am einfachsten an der Stelle im Molekül lokalisiert, wo die Dissoziation des anderen Ions erfolgt, also am Sauerstoff der Oximidogruppe, z. B.:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N\!\begin{matrix} \diagup Cl \\ -H \\ \diagdown OH \end{matrix} = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}\overset{+}{N}\!\begin{matrix} \diagup \\ H \\ \diagdown OH \end{matrix} = \overset{-}{Cl} \text{ (in saurer Lösung)}$$

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}NONa = \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C{=}N\overset{-}{O} + \overset{+}{Na} \text{ (in alkalischer Lösung).}$$

---

1) Ber. 32, 291 (1899).

Man kann nun noch die weitere Annahme machen, daß auch R_1 und R_2 elektrische Ladungen besitzen, und dann sind die Oxime stabil, die ihre positive Radikalladung über der negativen Oximladung haben. Dann wären in saurer Lösung:

$$\begin{array}{l} \overset{+}{R_1}-C-\overset{-}{R_2} \\ \quad\ \| \quad + \\ \quad NH(\overset{}{O}H) \end{array} \text{ stabil} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \overset{+}{R_1}\ C\ \overset{+}{R_2} \\ \ \ +\ \| \\ (HO)NH \end{array} \text{ labil.}$$

Analog in alkalischer Flüssigkeit:

$$\begin{array}{l} \overset{+}{R_1}.C.\overset{-}{R_2} \\ \quad\ \|\ \ - \\ \quad N.O \end{array} \text{ labil} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} \overset{+}{R_1}.C.\overset{-}{R_2} \\ \quad - \| \\ \quad .ON \end{array} \text{ stabil.}$$

Damit hat man Gesichtspunkte für die Beurteilung der relativen Stabilität dieser Oxime gefunden, und aus den Dissoziationskonstanten von Säuren und Basen, welche R_1 und R_2 in passender Bindung enthalten, kann man eine sich abstufende Reihe von Radikalen zusammenstellen. Nach Abegg ergab sich diese Reihe wie folgt:

$$-COOH,\ Cl,\ C_6H_5,\ C_6H_4X,\ H,\ \text{Alkyle},\ CH_3+.$$

Diese Reihe stimmt im wesentlichen mit derjenigen überein, welche A. Hantzsch[1]) nach Maßgabe der chemischen Anziehung der Radikale zur Oximgruppe zusammengestellt hat.

Wir haben im vorstehenden gesehen, daß das Gesamtbild der Theorien in der organischen Chemie noch ein kompliziertes ist. Dadurch, daß wir die Stärken und Schwächen der einzelnen Ansichten beleuchteten und nur Theorien berücksichtigt haben, die die Erscheinungen von weiteren Gesichtspunkten aus betrachten, waren wir bestrebt, auf eine Vereinheitlichung hinzuwirken. Die Ansicht von der Unteilbarkeit der Valenz ist verlassen und immer mehr tritt die Frage in den Vordergrund, in welcher Weise die Atome im Molekül ihren Valenzbetrag verteilen, was sie davon übrig bzw. leichter verfügbar lassen und wie sie damit auf andere Moleküle wirken können. Um das festzustellen, genügen oft chemische Methoden, die stets in erster Linie in Betracht kommen müssen, nicht mehr, und physikalische

---

[1]) Ber. 25, 2164 (1892).

sind ergänzend hinzugenommen worden. Leider werden chemische und physikalische Methoden oft nicht in harmonischer Ergänzung, sondern in einseitiger Bevorzugung der einen vor der anderen angewandt. Auch hier waren wir bestrebt, beide in das richtige Verhältnis zu setzen und vor allem den exakten Anwendungen der physikalischen Methoden das Wort zu reden. Möchten diese Hinweise ihre Wirkung nicht verfehlen. Schon werfen, wie wir sahen, die Arbeiten über die Konstitution der Atome vereinzelte Lichter auf die organische Chemie. In ihrer Weiterentwickelung werden sie wie auf dem allgemeinen, so auch auf diesem Gebiet eine vertieftere Erkenntnis anbahnen.

Namenregister.

Sachregister.

Druckfehler-Berichtigung.

S. 40, Zeile 3 (Text) von unten muß es heißen: Thomsen statt Thomson.

